



**Mónica dos Santos Faria      Fabrico rápido de produtos em porcelana por robocasting**





**Mónica dos Santos  
Faria**

## **Fabrico rápido de produtos em porcelana por robocasting**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Paula Vilarinho, Professora auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro



UNIÃO EUROPEIA  
Fundos Europeus Estruturais  
e de Investimento



Esta tese foi realizada no âmbito do Projeto “RoboCer3D - Fabrico rápido de produtos em porcelana por robocasting”, Universidade de Aveiro, instituição de com a refª POCI-01-0247-FEDER-003350, Cofinanciado pelo Fundo de Desenvolvimento Europeu Regional no Programa Competitividade e Internacionalização.



“Live as if you were to die tomorrow. Learn as if you were to live forever.”

Mahatma Gandhi



## **o júri**

Presidente

Prof. Doutor João António Labrincha Batista  
professor associado do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da  
Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Paula Vilarinho  
professora associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da  
Universidade de Aveiro

Doutor Hélio Rui Caldeira da Silva Jorge  
Investigador do Centro Tecnológico de Cerâmica e do Vidro de Coimbra





## **Agradecimentos**

Este documento representa mais do que a meta do meu percurso académico, toda a batalha exigida para alcançá-la.

Um agradecimento especial à Professora Doutora Paula Vilarinho, minha orientadora e fonte de conhecimento em muitas horas, pela disponibilidade e oportunidade que me deu em trabalhar neste projeto. Ao Eng<sup>o</sup> Jorge Marinheiro pelo modo prestável como sempre me ajudou. Ao aluno de doutoramento Tiago Galvão por todo o ensinamento para manusear o equipamento disponibilizado pelo CICECO

Muito grata aos meus colegas de laboratório e investigadores do grupo da professora Paula Vilarinho: Sebastian Zlotnik, Monika Tomczyk, Marisa Maltez, Manuela Fernandes, Ricardo Serrazina, Alexandre Santos, Pedro Marques e principalmente ao meu grande amigo e aluno de doutoramento Pedro Duarte por acreditar sempre em mim e por todo o conhecimento partilhado.

Não podia deixar de mostrar a gratidão aos colegas da ESAN Andreia Carvalho e Jorge Luís pela prontidão em me ajudarem na reta final, bem como ao professor Doutor Martinho Oliveira e Liliana Pires.

Aos meus amigos, não chegariam mil palavras para expressar o quão importante foram em todo o processo, desde o início até à reta final.

Agradeço ainda a todos os funcionários do DEMaC, em especial às Engenheiras Ana Ribeiro e Célia Miranda pela ajuda em diversas etapas do trabalho e pela palavra de força que sempre souberam dar.

Por fim, o maior obrigada de todos aos meus pais, cujos sacrifícios em prol da minha educação são incontáveis e em especial à minha mãe e melhor amiga por ser o meu porto seguro, me levantar em todas as quedas com um sorriso e fazer das minhas conquistas as dela. Foi incansável.

A todos que me apoiaram, amigos e familiares, o meu Muito Obrigada!



## palavras-chave

Fabrico aditivo, *robocasting*, viscoelasticidade, porcelana, aditivos.

## Resumo

O presente trabalho propõe-se a divulgar uma técnica de fabrico aditivo de materiais, o robocasting, em produtos de porcelana. Vulgarmente chamado de “Impressão 3D”, este método de processamento de materiais tem vindo a ser usado como alternativa à produção de peças de elevado rigor em tempo reduzido. No campo dos materiais cerâmicos, o estudo das condições ideais para a produção de peças por *robocasting*, tem sido alvo de foco principalmente quando destinado à área de saúde.

O trabalho desenvolvido inclui as etapas de (i) preparação de pastas para robocasting utilizando a matéria-prima proveniente da Costa Verde para produção de diferentes suspensões com quantidades elevadas de sólidos e a mínima possível de aditivos; (ii) caracterizações mineralógica, térmica, morfológica das partículas e reológica de suspensões, bem como a otimização de pastas; (iii) impressão com as pastas de porcelana otimizadas e caracterização de corpos impressos.

A suspensão original usada nos processos convencionais da *Costa Verde* serve de base a todo o estudo efetuado, bem como os aditivos comuns da empresa, acrescentando posteriormente, outros com vários estudos na área: a polietilenoimina (PEI) e a carboximetilcelulose (CMC).

Foram produzidas várias suspensões cerâmicas e caracterizadas, química, morfológica térmica e reologicamente, fazendo-se as devidas otimizações atingindo o objetivo final: corpos de porcelana impressos usando pastas para robocasting. Os melhores resultados demonstram que uma suspensão homogénea, desaglomerada com um tamanho de partícula máximo de 10  $\mu\text{m}$ , tendo 62.5 wt% de sólidos, 0.35 wt% de Dolapix, 0.15 wt% de KV (como desfloculantes) e 0.15 wt% de PEI tem o comportamento viscoelástico necessária para uma deposição robótica, associado a uma velocidade de corte de 100  $\text{s}^{-1}$ .

É comparado o comportamento reológico de pastas com aditivos diferentes (PEI e CMC) e distinguido qual o aditivo PEI como o mais propício a utilizar, para concentrações de sólidos e distribuição granulométrica fixas.

Além disso, com as micrografias obtidas foi possível averiguar que os corpos impressos possuem alguma porosidade sendo que esta é de maior dimensão para provetes fabricados a partir de suspensões com CMC. Também a absorção de água é maior para provetes provenientes de pastas com CMC, dentro da amostragem estudada.



## Keywords

Additive manufacturing, robocasting, viscoelasticity, porcelain, additives.

## Abstract

This work proposes to disclose an additive manufacturing technique, robocasting, in porcelain products. Commonly called "3D Printing", this method of processing materials has been used as an alternative to produce pieces of high stringency in a short time. In ceramic materials, there has been a great study about the ideal properties to produce by robocasting, for instance in ceramic biomaterials.

The work includes different steps such as: (i) preparing robocasting pastes, using the raw material from Costa Verde company, for the production of different suspensions with high solid content and the minimum amount of additives, (ii) mineralogical, thermal, morphological and rheological characterization of the particle suspensions, and also the optimization of this pastes; (iii) printing with optimized porcelain pastes and characterization of printed bodies.

The original suspension produced for conventional fabrication processes at Costa Verde is the starting point of this work, as the common additives used by the company, adding after that other reagentes with several studies in this área: polyethylenimine (PEI) and carboxymethyl cellulose (CMC)

The ceramic suspensions were characterized: chemical, thermal, morphological and rheological, doing the necessary optimizations to reach the ultimate goal: printed porcelain bodies using optimized pastes for robocasting.

The results demonstrate that a homogeneous, deagglomerated suspension having a maximum particle size of 10  $\mu\text{m}$ , and 62.5 wt% solids, 0.35 wt% dolapix, 0.15 wt% KV (as deflocculants ) and 0.15 wt% PEI has a viscoelastic behavior needed for a robotic deposition associated with a shear rate of 100  $\text{s}^{-1}$ . It is done a rheological comparison between pastes with different additives (PEI and CMC) and chosen the one that provides better results, to a fixed solid concentration suspension with a certain granulometric distribution.

In addition, with the obtained micrographs it is possible to inquire that the printed bodies have some porosity. The samples printed using ceramic suspensions with CMC had a largest amount of this porosity. Also, the water absorption is higher in printed bodies that coming from pastes with CMC.



# Índices





# Índice Geral

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>II</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b>	<b>VI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 PORCELANA	3
1.2 PORCELANAS DA COSTA VERDE	4
1.3 CONFORMAÇÃO DE PEÇAS DE PORCELANA	6
1.4 FABRICO ADITIVO	6
1.5 PROTOTIPAGEM RÁPIDA POR ROBOCASTING	11
1.5.1 Contextualização	11
1.5.2 Parâmetros da técnica	13
1.5.3- Pastas para Robocasting	15
1.5.4 Estabilidade da Suspensão e Reologia	17
1.6 APLICAÇÕES DO ROBOCASTING	23
1.7 OBJETIVOS	24
<b>2. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
2.1 PREPARAÇÃO DE PASTAS	29
2.2 CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS	33
2.2.1 Caracterização Mineralógica	33
2.2.2 Caracterização Térmica	34
2.2.3 Caracterização das Partículas	35
2.2.4 Caracterização Reológica	37
2.3 IMPRESSÃO	41
2.3.1 Secagem e Sinterização	45
2.3.2 Caracterização dos Corpos Impressos	45
<b>3. DISCUSSÃO DE RESULTADOS</b>	<b>49</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA	51
3.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	52
3.3 CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS	53
3.4 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA	55
3.4.1 Aditivos	55
3.4.2 Reometria	57
3.5 IMPRESSÃO	75
3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS IMPRESSOS	76
3.6.1 Análise da Fratura	78
3.6.2 Análise Física dos Corpos Impressos	80
3.6.3 Análise Microestrutural dos Corpos Impressos	81
3.6.4 Análise Mecânica	84
<b>4. CONCLUSÕES E FUTUROS DESENVOLVIMENTOS</b>	<b>85</b>
<b>5. REFERÊNCIAS</b>	<b>87</b>
<b>6. ANEXOS</b>	<b>91</b>



## Índice de figuras

Fig. 1-Fluxograma de fabrico de porcelana [6] .....	5
Fig. 2- Esquema do método “layer by layer” da manufatura aditiva .....	8
Fig. 3- Aplicações da manufatura aditiva. Adaptado de [13][14].....	9
Fig. 4- Esquema de funcionamento e equipamento da técnica Robocasting. Adaptado de [20] .....	13
Fig. 5- Esquema de deposição camada-a-camada efetuada por robocasting. Adaptado de [20].....	14
Fig. 6- Etapas do processo Robocasting. Adaptado de[30].....	15
Fig. 7- Gráfico Tensão vs Deformação de fluídos.....	18
Fig. 8- Esquema dos diferentes comportamentos reológicos.....	19
Fig. 9- (a) modelo de Voigt-Kelvin, comportamento de fluência e recuperação (b)[31].....	19
Fig. 10- Ilustração dos comportamentos (A)- reofluidificante; (B)- reoespessante. Adaptado de [32] .....	20
Fig. 11- Variação do Módulo elástico de uma suspensão de hidroxiapatite com 40 wt% sólidos em função da quantidade de agente PEI adicionado[24] .....	21
Fig. 12- Influência da concentração de CMC na viscosidade das suspensões [25] .....	22
Fig. 13- Influência da massa molar do CMC nas pastas para robocasting [35] .....	22
Fig. 14- Scaffold. Adaptado de [34].....	23
Fig. 15- Scaffold em grafeno [37].....	24
Fig. 16- Fluxograma ilustrativo do trabalho experimental realizado.....	29
Fig. 17- Estrutura do aditivo PEI [41] .....	31
Fig. 18- Comportamento das suspensões com PEI Adaptado de [27] .....	31
Fig. 19- Estrutura de um CMC [41] .....	32
Fig. 20- Comparação dos aditivos PEI e CMC.....	32
Fig. 21- Esquema de funcionamento da difração de raios X [42] .....	34
Fig. 22- Ilustração das Lentes de Fourier no método laser scattering nos equipamentos LS Series Adaptado de [45].....	36
Fig. 23- Modelo da dupla camada .....	38
Fig. 24- Variação do potencial zeta das partículas numa suspensão .....	38
Fig. 25- reómetro Kinexus, Malvern .....	39
Fig. 26- Ilustração da colocação da pasta para ensaios de reometria. (Adaptado de [48]). (a)ideal mas inadequado para testes práticos (b) correto, (c)semipreenchido .....	40
Fig. 27- Robocasting Fab@home. A-cama de construção; B- suporte da seringa de extrusão.....	41
Fig. 28- Design do provete no programa do equipamento Fab@home .....	42
Fig. 29- Equipamento Robocasting Delta Wasp 2040 turbo (a); (b) cabeça de impressão do equipamento .....	43
Fig. 30- Deposição camada a camada da pasta de porcelana por Robocasting.....	43
Fig. 31- software Cura utilizado para criação do provete e definição de parâmetros de impressão .....	44
Fig. 32- Pontas de impressão.....	44
Fig. 33- Esquema do ciclo de sinterização dos corpos impressos .....	45
Fig. 34- DRX da porcelana doméstica da Costa Verde (H2) .....	51
Fig. 35- ATD/TG da porcelana doméstica da Costa Verde (H2).....	52
Fig. 36- Dilatometria da porcelana doméstica da Costa Verde.....	53
Fig. 37- Distribuição Granulométrica dos pós de porcelana originais e moídos .....	54
Fig. 38- Micrografia dos pós de porcelana da H2- (a) Ampliação 500x; (b) Ampliação 600x (aglomerados).....	55
Fig. 39- Potencial Zeta das suspensões formuladas.....	56
Fig. 40- Teste de Viscosimetria da pasta H2 .....	57
Fig. 41- Comportamento reológico (viscosimetria) dos aditivos Dolapix e PEI .....	58
Fig. 42- Curva de desfloculação das pastas com 62,5 wt% de sólidos inicial .....	59

Fig. 43- Teste de Viscosimetria das pastas com PEI (a) até uma velocidade de corte de $500\text{ s}^{-1}$ , (b) até uma velocidade de corte de $150\text{ s}^{-1}$ .....	61
Fig. 44- Ensaio de determinação do ponto de tensão de cedência das pastas com PEI .....	62
Fig. 45- Módulo de armazenamento ( $G'$ ) das pastas de porcelana com PEI.....	63
Fig. 46- Teste de viscosimetria das pastas com 62,5 wt% sólidos inicial (a) até uma velocidade de corte de $500\text{ s}^{-1}$ , (b) até uma velocidade de corte de $150\text{ s}^{-1}$ .....	65
Fig. 47- Determinação do ponto de tensão de cedência das pastas com 62,5 wt% sólidos inicial, 0,5 wt% desfloculantes e diferentes quantidades de PEI .....	66
Fig. 48- Módulo de Armazenamento das pastas com 62.5 wt% sólidos inicial.....	67
Fig. 49- Gráfico Tensão de corte em função da Velocidade de corte das pastas de porcelana com 62,5 wt% sólidos .....	68
Fig. 50- Efeito da quantidade de aditivo PEI no módulo de armazenamento $G'$ e Tensão de Cedência das pastas com 62,5 wt% sólidos e 0,5 wt% desfloculantes.....	69
Fig. 51- Viscosimetria das pastas de porcelana com 64 wt% de sólidos e CMC. (a) com uma velocidade de corte até $500\text{ s}^{-1}$ , (b) com uma velocidade de corte até $100\text{ s}^{-1}$ .....	70
Fig. 52- Determinação do ponto de tensão de cedência das pastas de porcelana com 64 wt% de sólidos e CMC. ....	71
Fig. 53- Módulo de Armazenamento das pastas de porcelana com 64 wt% de sólidos e CMC.....	72
Fig. 54- Gráfico Tensão de corte em função da velocidade de corte das pastas de porcelana com 64 wt% de sólidos e CMC .....	73
Fig. 55- Influência da quantidade de aditivo CMC no módulo de armazenamento $G'$ e tensão de cedência das pastas com 64 wt% sólidos e 2 wt% etanol.....	74
Fig. 56- Diagrama de Bourry .....	75
Fig. 57- Provete de porcelana provenientes da pasta DK0.15PEI impressos no equipamento da Fab@Home. Impressão feita com pontas de diâmetro .....	76
Fig. 58- Vista de cima (a) e de frente (b) do provete da pasta DK0.15PEI imediatamente após a sua impressão; Equipamento Delta Wasp .....	77
Fig. 59- Vista de frente (a) e de cima (b) dos provetes da pasta DK0.15PEI pelo equipamento Delta Wasp, sinterizados.....	77
Fig. 60- Provete da pasta E2CMC impressos pelo equipamento Delta, sinterizados. ....	78
Fig. 61- Fratura dos provetes impressos no equipamento Fab@home com a pasta DK0.15PEI. ....	78
Fig. 62- Fratura dos provetes impressos no equipamento Delta Wasp, com pasta DK0.15PEI .....	79
Fig. 63- Fratura dum provete impresso pelo equipamento Delta, com a pasta E2CMC .....	79
Fig. 64- Micrografia duma amostra polida dos provetes da pasta DK0.15PEI: (A), (B) e (D) com uma ampliação de 150x. (D)- amostra do provete b (ilustração de um defeito), ampliação de 40x .....	81
Fig. 65- Micrografia de amostras polidas (a) e (b), Provete II, provenientes da pasta DK0.15PEI, com ampliações de 150 e 500x respetivamente. (c) e (d), Provete 1, provenientes da pasta E2CMC, com ampliações de 150 e 500x respetivamente .....	82
Fig. 66- Micrografia duma amostra polida, proveniente da pasta E2CMC, processado no equipamento Delta Wasp (defeito na aderência de camadas). Ampliação 40x .....	83
Fig. 67- Micrografia duma amostra dum Pires da Costa Verde (prensagem de pós). Ampliação 150x .....	83
Fig. 68- Micrografia duma amostra dum Pires da Costa Verde (contramoldagem). Ampliação 150x .....	83
Fig. 69- Ensaio de flexão em 3 pontos dos provetes com PEI, processados pelo equipamento Delta Wasp.....	84

## Índice de tabelas

Tabela i-Descrição das tecnologias de AM nos materiais cerâmicos.....	10
Tabela ii- Características de inks para fabrico aditivo.....	12
Tabela iii- Resumo de pastas já utilizadas em robocasting. Adaptado de [21][22][23] [24] [25] .....	16
Tabela iv- Composição típica duma pasta de porcelana .....	17
Tabela v- Aditivos utilizados na formulação de pastas de porcelana para Robocasting .....	30
Tabela vi- Composição das pastas de porcelana formuladas para Robocasting.....	33
Tabela vii- Características das pontas de impressão utilizadas para o fabrico por Robocasting no equipamento Fab@Home .....	45
Tabela viii- Características das duas pastas de porcelana testadas .....	68
Tabela ix- Características das pastas de porcelana com CMC.....	73
Tabela x- Características físicas dos corpos impressos.....	80
Tabela xi- Absorção de água dos corpos impressos por Robocasting.....	80



## Lista de abreviaturas e símbolos

AM-Additive Manufacturing- Fabrico Aditivo  
3DP- *3DPrinting*- Impressão 3D  
LENS-*Laser Engineered Net Shaping*  
LOM- *Laminated Object Modelling*- Modelação por Laminagem  
SLS- *Selective Laser Sintering*- Sinterização Seletiva por Laser  
SLA- *Stereolithography*- Estereolitografia  
RC- *Robocasting*- Deposição robótica  
CAD – *Computer Aided Design*- Desenho assistido por computador  
IJP- *Direct Inkjet Printing*- Impressão direta a jato de tinta  
AJP- *Aerosol Jet Printig*- Impressão por jato de aerossol  
SLM- *Selective Laser Melting*- *Fusão Seletiva por Lasere*  
CerSLA/ CLS- *Ceramic stereolithography*- Estereolitografia de Cerâmicos  
FDM- *Fused Deposition Modeling*- Modelagem por Deposição e fusão  
FEF- *Freeze Extrusion Fabrication*  
HA – Hidroxiapatite  
 $\beta$ -TCP-  $\beta$ -fosfato tricálcico  
PEI – Polietilenimina  
PLA- *ácido polilático*  
PAA- *ácido poliacrílico*  
CMC- Carboximeticlelulose  
ATD- Análise termodiferencial  
ATG- Análise termogravimétrica  
SEM- *Scanning Electronic Microscopy*  
DRX- Difração de Raio X  
ZP- Potencial Zeta  
RL- Retração Linear  
DEMaC- *Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica*  
ESAN- *Escola Superior Aveiro Norte*





# **1. Introdução**



Atualmente, vivemos um período emergente no que diz respeito ao aparecimento de novas tecnologias. Novas formas de processamento de materiais, novos materiais e novas aplicações para materiais já existentes como resultado de processamentos à escala nanométrica (reconhecidos como processos Nanotecnológicos) são uma constante nos dias de hoje.

Estes emergentes e constantes desenvolvimentos tecnológicos, justificam-se pelas necessidades do consumidor e do tecido industrial, nomeadamente na redução de custos, riscos e tarefas, mas principalmente na maior aproximação aos requisitos de clientes e consumidores que procuram um produto final de qualidade, com um ótimo e eficiente desempenho. Nesse sentido técnicas alternativas às técnicas de fabrico convencional, são cada vez mais solicitadas pelas indústrias. É neste contexto que aparece o fabrico aditivo- *additive manufacturing* (AM)- que tem evoluído exponencialmente ao longo dos últimos anos, apresentando diversas técnicas que poderão a médio ou a longo prazo ser boas alternativas aos processos de fabrico convencionais.

O AM surge aplicado aos diversos materiais sendo um processo extremamente comum já, nos polímeros, posteriormente nos metais e, a dar os primeiros passos, nos cerâmicos. Existem diversos processos de AM para produção de peças cerâmicas como: *Binder Jetting*, na qual se encontra a impressão 3D (3DP), *Material Jetting*, *Material Extrusion*, no qual se encontra a técnica Robocasting, *Laser Engineered Net Shaping (LENS)*, *Laminated Object Modelling (LOM)*, *Selective Laser Sintering (SLS)*, *Stereolithography (SLA)*[1], que são esclarecidos posteriormente. Este trabalho focar-se-á em *Material Extrusion*, nomeadamente *Robocasting (RC)*. Esta técnica tem-se demonstrado atrativa na indústria cerâmica por proporcionar a obtenção de uma peça inteira, processada numa só vez e dum modo que não é possível obter por outros métodos de conformação, dispensando moldes e outros materiais, o que torna o processo mais simples e, ainda assim, rigoroso[1]. Na cerâmica e por esta técnica são produzidas, essencialmente, estruturas porosas como os *scaffolds* que têm sido alvo de estudo para dispositivos biomédicos [2]. A técnica de robocasting é uma forma de fabrico rápido por deposição de pequenos filamentos camada a camada, tendo por base uma pasta muito concentrada.

O maior desafio deste método de AM, no que toca a materiais cerâmicos, é garantir o uso de uma pasta cerâmica com as características viscoelásticas adequadas, sem perda das características pretendidas para o produto final [2]. Assim o estudo de pastas de porcelana que cumpram com estes requisitos é o foco de todo o trabalho que agora se apresenta.

## 1.1 Porcelana

A porcelana é um material cerâmico que se distingue facilmente por possuir dureza elevada, cor branca e translucidez e ser frágil. Todas as evidências apontam para que este material seja oriundo da China tendo sido depois desenvolvido em diversos países[3].

Além disso, a porcelana deve ser isenta de porosidade, apresentar resistência a agentes químicos e ao desgaste.

As matérias-primas utilizadas na no seu fabrico são: quartzo, feldspato, argila e caulino. O quartzo e o feldspato são chamados de materiais duros e o segundo tem ainda a função de fundente. Os materiais argilosos conferem plasticidade, propriedade importante na fase de conformação.[3][4]

Existem vários tipos de conformação para o fabrico de peças de porcelana, como a contramoldagem, enchimento e prensagem. Recentemente, têm vindo a ser estudados alguns métodos de conformação de porcelana por AM[5], nomeadamente técnicas como a Impressão 3D- 3DP, sendo o material precursor sob a base de pó.

As aplicações da porcelana atingem diversas áreas, mas maioritariamente, é utilizada para loiças e faiança, por possuir normalmente, um aspeto brilhante (devido à vitrificação) e visualmente atrativo, além de todas as características já referidas.

No âmbito desta tese, o objetivo é explorar o fabrico de porcelana usando a pasta da empresa *Porcelanas da Costa Verde* por Robocasting, processo ainda não implementado pela empresa.

## 1.2 Porcelanas da Costa Verde

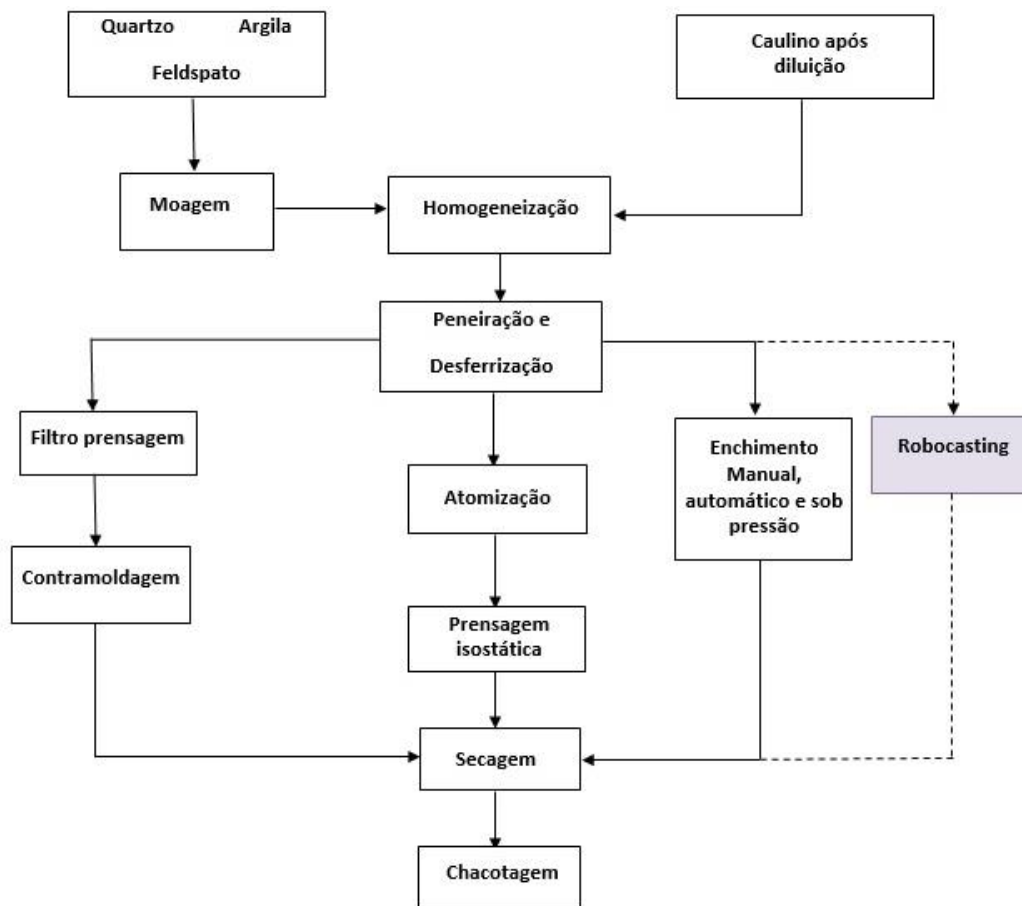
A *Porcelanas da Costa Verde S.A. (CV)* é uma empresa de porcelanas, sediada no distrito de Aveiro, que iniciou a sua atividade em 1992.

A empresa tem o equipamento de mais avançada tecnologia de origem alemã e utiliza matérias-primas tanto nacionais como estrangeiras, rigorosamente selecionadas proporcionando um produto de porcelana de elevada qualidade.

As suas certificações ISO 14001; OHSAS 18001 e ISO 9001 comprovam não só a necessidade de produção de qualidade como a preocupação ambiental e pela higiene e segurança no trabalho. Assim, a Costa Verde posiciona-se como inovadora e flexível na criação de produtos/serviços que excedam as expectativas.

A empresa definiu dois campos estratégicos de negócio: porcelana de hotel e porcelana doméstica.

Na Fig. 1 apresenta-se um exemplo de fluxograma do procedimento da Costa Verde desde a escolha das matérias primas até à primeira cozedura.



*Fig. 1-Fluxograma de fabrico de porcelana [6]*

Existe uma seleção rigorosa das matérias-primas, garantida pela empresa, para que se possa obter produtos de qualidade. Para isto, exige-se uma caracterização das mesmas e posterior dosagem. Esta mistura passa por uma etapa de moagem, para que o tamanho granulométrico seja reduzido. Homogeneizando a suspensão, há uma peneiração e desferrização, seguindo-se depois a conformação das peças.

Os produtos de porcelana para atingirem uma densificação apropriada, após a sua conformação, precisam de um processo de secagem que irá extrair a água excedentária e, posteriormente, passar pelo processo de sinterização. Na Costa Verde as peças sofrem uma primeira cozedura a 1000 °C por 18 horas. Posteriormente, e depois de serem vidradas, passam por uma segunda cozedura a uma temperatura aproximada de 1400 °C, atingindo as propriedades requeridas. [6]

A Costa Verde obtém assim, materiais de excelente qualidade que apresentam as características desejadas (cor branca, translucidez, dureza, resistência mecânica-por exemplo pelo uso de talheres- e resistência a agentes químicos-como alimentos e detergentes). [6]

Atualmente, a empresa possui diversos tipos de conformação de materiais, que incluem a contramoldagem, enchimento por barbotina e prensagem. Desde Fevereiro de 2004, a Costa Verde tem investido em técnicas de AM, como a impressão 3D, para criar produtos

complexos, de elevada precisão e qualidade, como é sugerido pelo fluxograma da fig.1 [6].

### 1.3 Conformação de Peças de Porcelana

Como mencionado anteriormente, os métodos de conformação mais utilizados para a obtenção de uma peça de porcelana, na Costa Verde são a prensagem, enchimento por barbotina (*slip casting*) e contramoldagem.

#### Prensagem de pó

A moldagem e prensagem são métodos de conformação muito usados para produzir revestimentos. É um método onde um êmbolo compacta uma quantidade de material, num molde, permitindo uma produção precisa duma peça em verde.

#### Slip casting (enchimento à lambugem)

A técnica de enchimento é dos modos mais antigos de conformação de peças cerâmicas. Este método permite a criação de peças relativamente complexas por enchimento de barbotina (com uma humidade entre 40-50 %) de um molde de gesso poroso com a forma da peça a ser criada. Durante a secagem, a peça é formada nas paredes com uma espessura variável, mediante o tempo de repouso no molde. Posteriormente é removido o excesso de líquido e retirada a peça, em verde. Este método é muito utilizado na produção de loiças e sanitários na indústria cerâmica [7]. Este método tem custos associados bastante baixos, no entanto é demorado.

#### Contramoldagem

Esta técnica utiliza matéria-prima sobre a forma de pasta com um teor de água entre os 25-40 %. Sobre uma porção desta pasta, exerce-se uma pressão com um pistão com o molde que contem a forma pretendida da peça. Pelo facto da matéria-prima ser maleável, esta preenche o espaço do molde adquirindo o formato desejado. Este é um dos processos mais utilizados pela Costa Verde [6]. A grande vantagem deste processo é o facto de se conseguir peças mais elaboradas, como por exemplo pratos com relevos.

Como alternativa aos processos de conformação convencionais, alguns processos de AM têm vindo a ser desenvolvidos e testados com diferentes materiais cerâmicos. Nesse sentido importa compreender melhor o que é o AM e quais as técnicas que têm sido alvo de estudo com esses materiais e particularmente com a porcelana.

### 1.4 Fabrico aditivo

“Fabrico aditivo” é o termo atribuído a qualquer processo de adesão/conformação de materiais a partir de modelos tridimensionais, construído camada a camada [8]. Na literatura, aparece frequentemente a denominação de *additive manufacturing*, *rapid prototyping*, *direct manufacturing*, *additive techniques*, *layered manufacturing*, *additive layer manufacturing*, *rapid manufacturing*, *layer based manufacturing* e *solid freeform*

*fabrication*. [1] [8][9][10] Para efeitos da presente tese de mestrado será apenas considerado o termo AM, *additive manufacturing*, fabrico aditivo.

Esta tecnologia tem origem em duas técnicas essencialmente: a topografia (1890) e a fotoescultura (1860) . [11]

Segundo a norma ISO 17296 esta técnica é definida como “processo de unir materiais para criar objetos a partir de modelos tridimensionais, normalmente camada por camada, em oposição às técnicas de fabrico subtrativo e formativo” [9].

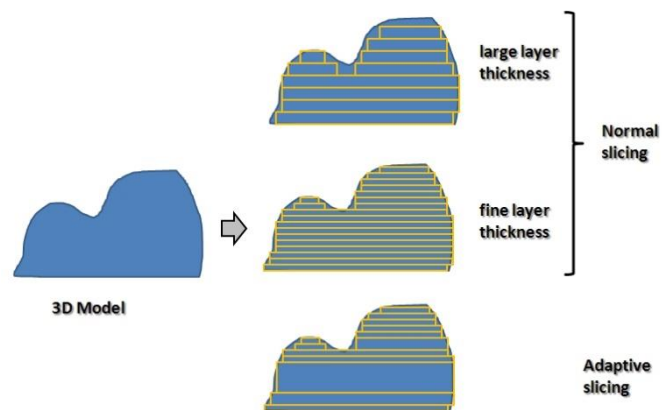
Por prometer revolucionar a indústria, catapultando o setor de produção de materiais, o AM tem despertado interesse um pouco por todo o mundo, não só no tecido industrial, mas também no consumo próprio.

Para diferentes autores, o processo de AM pode ser dividido em três etapas generalizadas [8]:

- 1) Geração de um modelo tridimensional em duas dimensões compatível com a tecnologia de AM;
- 2) Transferência destas informações que serão devidamente executadas pela máquina de AM;
- 3) Construção da peça camada a camada, criando um corpo tridimensional.

Especificando este processo, pode fazer-se uma divisão mais detalhada [12]:

- 1) Geração de um modelo sólido em CAD;
  - 2) Modelo convertido num formato .stl;
  - 3) Modelo é cortado em planos paralelos (*slicing*), convertido em camadas, cuja distância corresponde à espessura da camada a ser depositada por adição de material. Quanto menor a espessura, maior e melhor a aproximação da peça ao modelo inicialmente gerado, como pode ser compreendido no esquema da Fig. 2
  - 4) Peça é construída, camada a camada, transformando-se numa réplica tridimensional exata do modelo CAD.
  - 5) Remoção da peça e limpeza da máquina
  - 6) Pós-processamento/acabamentos se necessário.
- Segue-se depois a avaliação do produto.



*Fig. 2- Esquema do método “layer by layer” da manufatura aditiva*

Sendo assim, este tipo de técnica apresenta-se como alternativa aos processos convencionais, tendo em consideração as seguintes vantagens:

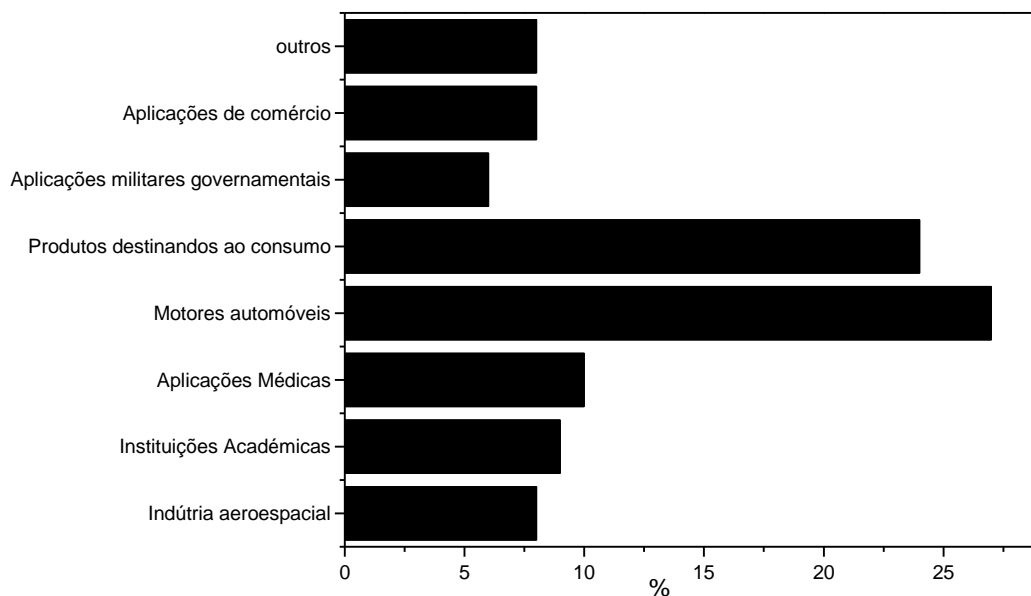
- Produção de peças de forma complexa com elevado rigor, sendo em grande parte das vezes, feita numa etapa só;
- tempo reduzido para a elaboração de protótipos e menor custo
- redução do desperdício de matéria-prima na fabricação de peças;
- não exige cálculos complexos de ferramentas dado que o estudo é focado no desenho em duas dimensões, por sistemas automáticos;
- diminuição dos riscos e ruídos inerentes à fabricação de produtos.

No entanto, existem algumas limitações a salientar, nomeadamente:

- Custo elevado para produção em massa. Compensa nesta situação, a utilização de moldes;
- acabamento superficial pode ter “efeito escada” em certas regiões da peça, por ser uma tecnologia camada-a-camada. Porém isto pode ser minimizado por acabamentos posteriores;
- Podem ser suscetíveis química e termicamente causando empenamentos.

De modo a perceber-se quais as áreas mais abrangidas pelo processo aditivo, apresenta-se a Fig. 3, ilustrativa dos impactos desta técnica segundo alguns autores [14][15].



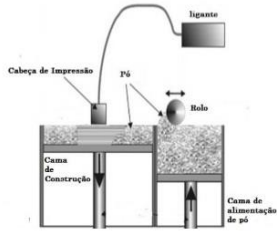
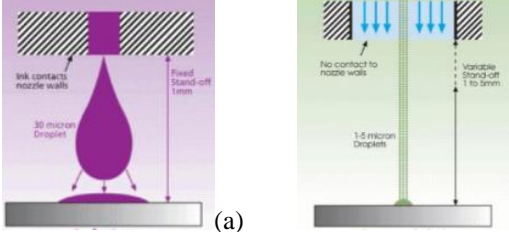
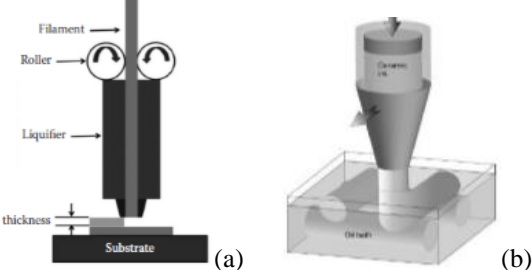
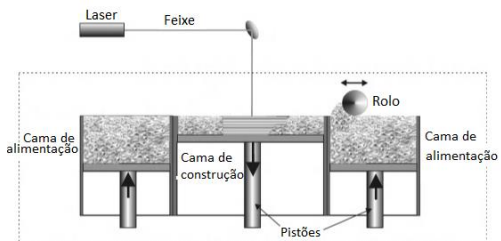
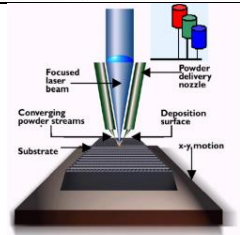
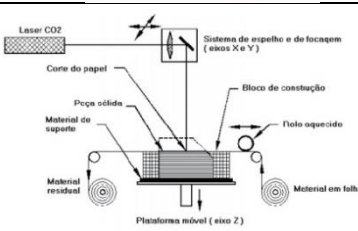
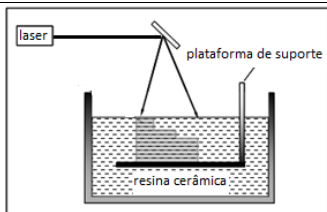


*Fig. 3- Aplicações da manufatura aditiva. Adaptado de [13][14]*

O processamento de materiais cerâmicos por AM está num desenvolvimento crescente por se obter materiais com tamanho de poro reduzido, sem fratura e com resistência mecânica igual à dos materiais processados por métodos convencionais e será por isso alvo de estudo nesta presente tese.

Atualmente, pode dividir-se o AM em diferentes tecnologias tendo em conta o estado físico do material precursor (líquido, sólido e gasoso) e a técnica. Conhecem-se assim 7 técnicas de fabrico aditivo. A Tabela i ilustra as diversas técnicas utilizadas na cerâmica, bem como o seu modo de funcionamento (layout) e o material precursor utilizado

**Tabela i-Descrição das tecnologias de AM nos materiais cerâmicos**

Tecnologias de AM	Layout	Material
3D Printing (3DP) [15]		Pós
Material Jetting Direct inkjet printing (IJP) (a) Aerosol jet printing (AJP) (b)[16]		Suspensões
Material Extrusion -3D Extrusion Freeforming of Ceramics (EFF) -Fused Deposition of Materials (FDM) (a) [1] -Robocasting (RC) (b)[2]		Suspensão concentrada/ Pastas
Selective Laser Sintering (SLS)[15]		Pós e barbotinas
Laser Engineered Net Shaping (LENS)[1]		Pós
Laminated Object Modelling (LOM)[1]		Folhas Sólidas
Stereolithography (SLA)[17]		Suspensões

No caso em concreto, a técnica utilizada para o fabrico de peças em porcelana foi a deposição robótica, *Robocasting* com o material precursor no estado viscoelástico sob a forma de suspensão concentrada/ pasta.

## 1.5 Prototipagem rápida por Robocasting

### 1.5.1 Contextualização

O robocasting (RC) é um método de manufatura aditiva, também denominado por *direct-write assembly*, com base em suspensões. Há uma deposição robótica camada a camada, neste caso por uma ponta de impressão, de pequenos filamentos. A suspensão coloidal, à base de água e muito concentrada e é denominada de tinta (*ink*) ou pasta.

O termo “direct-write assembly” descreve métodos de fabrico que têm uma etapa de controlo por computação que move um dispositivo, como o caso de deposição de pasta através de uma ponta de impressão (*nozzle*) para criar materiais com uma composição e design controlados, que é precisamente o caso do robocasting.

Esta técnica foi desenvolvida inicialmente em 1996 nos Estados Unidos para processar uma estrutura de geometria complexa partindo de matéria-prima na forma de pasta. Tem sido estudada, principalmente, na área dos polímeros, no entanto, no presente estudo o objetivo é aplicar este método de processamento em materiais cerâmicos, em concreto ao fabrico de porcelanas. [18][19]. A sua exploração permite assim, um novo modo de fabricar materiais cerâmicos em que a peça é criada por uma deposição contínua de material extrudido, camada a camada, obtendo uma estrutura tridimensional.

O RC permite construir uma peça, periodicamente, sem o uso de moldes, utilizando uma pasta capaz de suportar o próprio peso, enquanto é construída. O objetivo é obter um corpo impresso (que pode ser de milímetros como até vários centímetros) com uma maior ou menor definição mediante o diâmetro da ponta de impressão utilizada.

Usualmente conhecido como uma técnica de *Direct Ink Writing* (DIW), o robocasting insere-se nas técnicas de AM com uso de uma tinta como demonstrado pela Tabela ii [20]

**Tabela ii- Características de inks para fabrico aditivo**

Técnica	Ink design	Tamanho mínimo impresso
<b>Base de Gota DIW</b> <i>3D Printing</i>	Solução de binder impressa em leito de pó	170 $\mu\text{m}$ lateral 45 $\mu\text{m}$ profundidade
<i>Ink-jet printing</i>	Fluido coloidal	20 $\mu\text{m}$ lateral 100 nm altura
<i>Hot-melt ink-jet printing</i>	Cera coloidal (max sól. ~40%)	70 $\mu\text{m}$ lateral < 1 $\mu\text{m}$ altura
<b>Base de Tinta/filamento DIW</b>		
<i>Robocasting</i> (em ar)	Gel coloidal concentrado	500 $\mu\text{m}$ diâmetro
<i>Robocasting</i> (em óleo)	Gel coloidal concentrado Gel coloidal de nanopartículas concentrado	200 $\mu\text{m}$ diâmetro 30 $\mu\text{m}$ diâmetro
<i>Fused Deposition</i>	Polímero fundido (máx sól. ~50%)	100 $\mu\text{m}$ diâmetro
<i>Micropen writing</i>	Fluido coloidal concentrado	25 $\mu\text{m}$ diâmetro

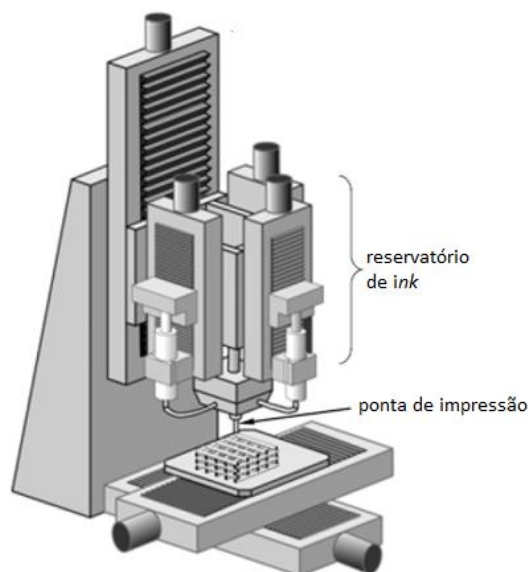
Comparando com as outras técnicas de adição, (conhecidos sete tipos de fabrico, de acordo com a norma internacional ISO/ASTM) a maior vantagem do robocasting é o facto de todo o processo- desde a conformação até ao tratamento térmico de sinterização- poder estar completo em menos de 24 horas.

Esta técnica é atrativa pelo uso do material na forma de suspensão concentrada/ pasta, podendo facilmente ajustar-se ao diagrama de processos da empresa como apresentado na Fig. 1. Além disso, a redução de desperdícios, quando utilizada esta técnica é muito grande, sendo que toda a pasta utilizada que não for impressa pode ser reutilizada posteriormente.

O grande intuito desta implementação na *Costa Verde* destina-se à possibilidade de criar protótipos de forma rápida, para satisfazer as necessidades do cliente. Como o *robocasting* possibilita o fabrico da peça e a sua cozedura em menos de 24 h recorrendo a uma suspensão já existente na Costa Verde, desfloculada, acrescentando de sólidos e aditivos plasticizantes, torna-se viável o estudo sistemático das pastas a utilizar para o fabrico rápido de peças de porcelana por robocasting.

### 1.5.2 Parâmetros da técnica

Na Fig. 4 apresenta-se uma ilustração de um equipamento de RC.



*Fig. 4- Esquema de funcionamento e equipamento da técnica Robocasting. Adaptado de [20]*

Do mesmo modo que qualquer processo de manufatura aditiva, o robocasting pressupõe a elaboração de um modelo em CAD com a geometria da peça e convertido num formato do programa do equipamento. A pasta é colocada no reservatório e por ação da pressão de um êmbolo, atravessa um canal que une o local de armazenamento à saída pela ponta de impressão.

Os parâmetros de pressão e velocidade de deposição são ajustados e a dimensão da espessura da camada é definida, aliada à escolha das pontas de impressão (agulhas ou bicos de impressão). A peça é construída pela extrusão de material pela ponta de impressão (com um diâmetro, normalmente entre 0,2-2 mm) que adiciona, camada a camada, uma porção de pasta que dá forma à peça. Esta será uma réplica exata do modelo CAD. Depois de cada camada depositada o bico move-se para cima, depositando uma nova camada e assim sucessivamente [15]. Além da qualidade da peça, o devido ajuste destas normas garante que o equipamento não fica danificado por excessos de pressão ou pelo facto da pasta poder ficar aprisionada, comprometendo o estado da máquina.

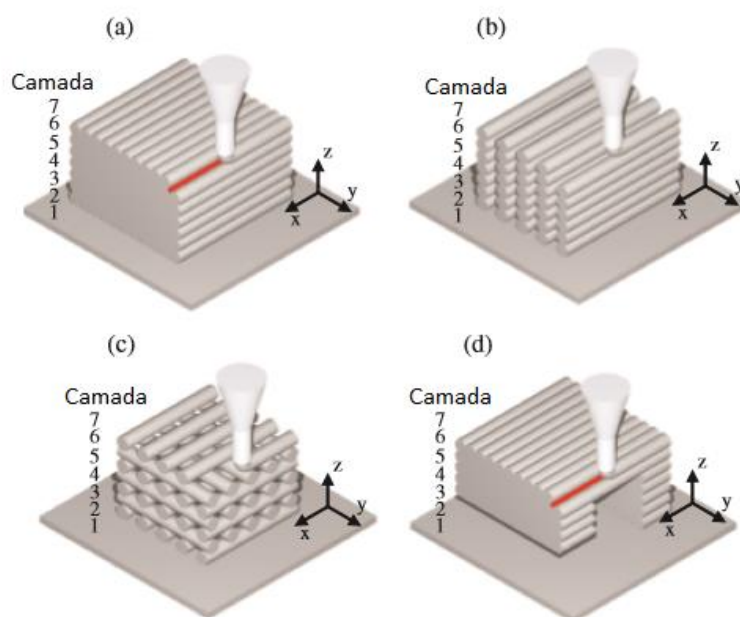
A velocidade de deposição e o “caminho percorrido” pela cabeça de impressão são também parâmetros controláveis e importantes a otimizar de modo a obter-se uma peça homogénea.

O equipamento de deposição robótica usualmente é robusto e de fácil manuseamento, sendo que a cabeça de impressão geralmente, é adaptável e as pontas de impressão descartáveis. A dimensão do mesmo depende da aplicação.

Depois de uma secagem em verde, a sinterização ocorre para garantir uma densificação da peça, tornando-a mais resistente, conferindo-lhe a resistência mecânica necessária.

Existem diversas geometrias que podem ser produzidas por RC, desde que cumpra os requisitos necessários para a pasta ser extrudível e a geometria concretizável por fabrico aditivo.

Na Fig. 5 apresentam-se imagens relativas ao modo como a deposição pode ser efetuada.



*Fig. 5- Esquema de deposição camada-a-camada efetuada por robocasting. Adaptado de [20]*

O sistema camada a camada pode ser diversificado conseguindo construir geometrias do tipo (a), (b) e (c) com facilidade. Este “caminho percorrido” pela ponta de impressão é ajustável no equipamento. A estrutura (c) é aquela que representa o fabrico de *scaffolds*, estruturas porosas muito utilizadas em dispositivos biomédicos. No entanto, para fabricar estruturas do tipo (d), o uso de moldes é indispensável dada a presença de um buraco na sua geometria.

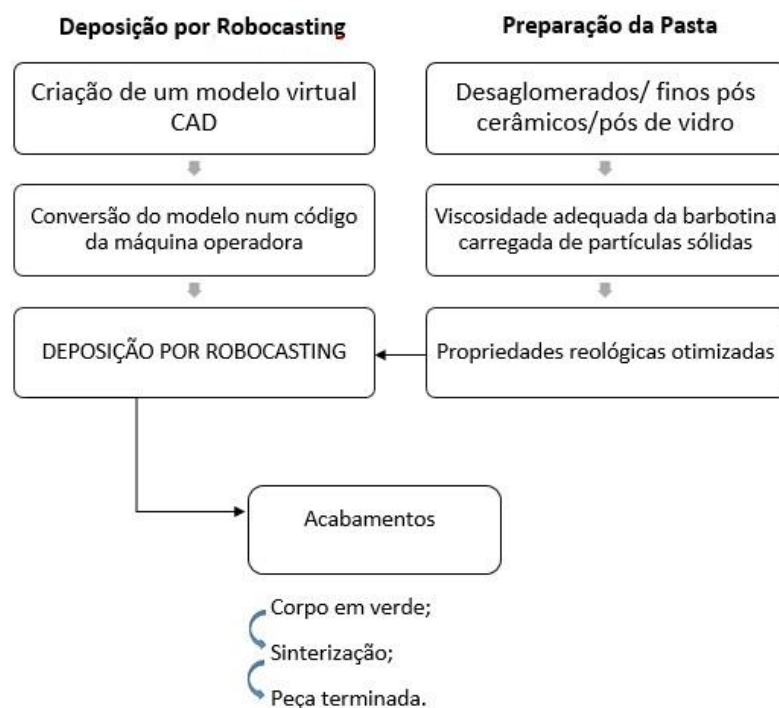
Antes de chegar à impressão é preciso garantir a obtenção duma pasta adequada para *robocasting*. Este processo é muito importante e moroso, pois serão as propriedades da pasta que irão tornar a deposição possível (aliado à geometria da peça), fazendo com que o material consiga atravessar a ponta de impressão, ser extrudido e manter a posição da peça durante toda o processo aditivo.

Um fator crítico no sucesso da impressão por Robocasting é a “qualidade” da pasta a ser impressa e que deverá possuir características reológicas muito bem definidas, que garantam a passagem do fluido no bico de impressão, a impressão de cada camada, sem deformação lateral e sem deformação aquando a deposição da camada seguinte, mas ao

mesmo tempo garantindo uma união perfeita entre cada camada. Os parâmetros físico – químicos das pastas para robocasting são discutidos em detalhe na secção seguinte

Para a deposição robótica por Robocasting, inicialmente há a preparação duma pasta, com grande quantidade de sólidos, acrescentando os aditivos necessários para que a suspensão tenha as propriedades viscoelásticas desejadas.

A Fig.6 esquematiza a descrição das etapas necessárias para se proceder a uma deposição robótica por robocasting.



*Fig. 6- Etapas do processo Robocasting. Adaptado de[30]*

Assim, é visível um desenvolvimento paralelo na criação da geometria por modelo CAD, e a preparação da pasta para o fabrico da peça.

### 1.5.3- Pastas para Robocasting

Existem já alguns estudos de pastas cerâmicas usadas em robocasting. Desde pastas ricas em silicatos e aluminas até aos fosfatos de cálcio na área biomédica.

A pasta formulada contém água, vestígios de modificadores químicos, como dispersantes e/ou aditivos gelificantes, e matéria prima (cerâmicos, neste caso).

A Tabela iii apresenta um quadro de pastas presentes noutros estudos como referência, e os aditivos que são mais amplamente utilizados.

**Tabela iii- Resumo de pastas já utilizadas em robocasting. Adaptado de [21][22][23] [24] [25]**

Pastas	Dispersante	Floculante	Outros aditivos
HA/ $\beta$ -TCP (Tricalcium phosphate)	-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy] acetic acid (TODS -Darvan 821A -Targon 1128	PEI -ácido polilático (PLA)	HNO <sub>3</sub> ou NH <sub>4</sub> OH
Titanato de Zircónia	-Darvan 821A	PEI	
Titanato de Bário	-Sais dispersantes: Zr <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-ácido poliacrílico (PAA)	
Alumina	-NH <sub>4</sub> -polymethacrylate (Darvan C-N) - Darvan 821A -2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy] acetic acid (TODS	PEI	
Sílica	-EasySperser P-20 -Darvan	PEI	KOH, HNO <sub>3</sub>
Bio-glass	-Targon 1128		
	-CMC		

Por análise da tabela, é visível que o dispersante mais utilizado nesta técnica é o Darvan, um poliacrilato de amónio solúvel em água. Este dispersante aumenta a força das cargas aniónicas das partículas causando repulsão entre as mesmas. O resultado é uma suspensão mais fluida e com menor viscosidade intrínseca.

No presente estudo os dispersantes a utilizar foram estabelecidos pela empresa por já integrarem os seus processos de fabrico.

No caso do plasticizante utilizado, o mais recorrente é o PEI, em forma de gel. Também o CMC se demonstra uma alternativa viável pelo uso do mesmo em estudos muito recentes como é o caso da construção de scaffolds em biovidro [25] e pela sua dupla ação: de dispersante e de gelificante numa suspensão cerâmica muito concentrada. Estes dois aditivos serão apresentados devidamente na secção seguinte.

Numa primeira análise, estas suspensões devem conter mais sólido do que líquido e exibir uma fluidez necessária à sua extrusão. [26] [21]

Isto reduz o desperdício de material, sendo uma outra vantagem desta técnica, bem como a precisão que se consegue da peça final, dispensando maquinaria subsequente [15]

A preparação do material a ser usado, passa por obter uma grande quantidade em volume (cerca de 60%, segundo a literatura [26] [27]) de pós finos (que consoante as



aplicações varia entre 1-15 $\mu$ m) e desaglomerados, que garantirá uma maior densidade em verde e menor probabilidade de se criarem fissuras, com a menor concentração possível de orgânicos.

Na etapa de conformação, a pasta deve secar apropriadamente e manter a sua forma depois das seguintes deposições- carácter elástico [24]. Se esta for demasiado fluida, acontecerá um espalhamento não uniforme e maior tempo de solidificação da camada. Por outro lado, se for demasiado viscosa além de tornar a deposição pouco uniforme também, pode criar-se dificuldade na passagem da pasta pelo bico de impressão.

Neste trabalho, a pasta a trabalhar será de porcelana.

No caso de porcelana doméstica, um exemplo de composição de pasta está apresentado na Tabela iv.

**Tabela iv- Composição típica duma pasta de porcelana**

Matérias-primas	Quantidade aproximada (%)
Quartzo (areia)	25
Feldspato	25
Caulino	45
Argila gorda ( <i>ball clay</i> )	5

Normalmente, a estas matérias-primas, acrescentam-se desfloculantes entre 0,5 e 2% em peso das matérias argilosas e água.

Para se proceder a um processamento por robocasting é necessária uma cuidadosa preparação da pasta. Para conferir as propriedades reológicas desejadas à pasta, a etapa de escolha de desfloculantes ou floculantes, plastificantes entre outros, deve ser bem analisada, como será estudado.

Neste método *layer by layer*, a pasta utilizada tem de ter as seguintes propriedades:

- ter uma grande quantidade de partículas sólidas (rondando os 60%),
- ter partículas bem dispersas e desaglomeradas de tamanho reduzido (15 vezes menor que o diâmetro do bico de impressão, pelo menos);
- ser viscoelástica, isto é, com um carácter viscoso elevado mas com uma recuperação de forma associada rápida para que não deforme plasticamente pela ação do peso das camadas, ou seja, ter um módulo elástico/módulo de armazenamento,  $G'$  elevado
- ser fluida para permitir a passagem do material pela ponta de impressão.

#### 1.5.4 Estabilidade da Suspensão e Reologia

As forças entre partículas nas suspensões diferem e por isso condicionam o comportamento da mesma. As forças de *Van der Waals* responsabilizam-se pela atração entre elas e induzem aglomeração. As forças eletrostáticas induzem repulsão.[28]

A coagulação de partículas ocorre quando estas são atraídas entre elas. Suspensões estavelmente desfloculadas, por outro lado, possuem uma força repulsiva alta.

As suspensões carregadas de partículas sólidas requerem forças dispersivas altas entre as mesmas para não aglomerarem.

A análise do comportamento relativamente à sedimentação e reologia fornece informação sobre se a suspensão está floculada, desfloculada ou coagulada, por análise da densidade de sedimentos e taxa de sedimentação. [28][29]

Os fluidos podem comportar-se de diferentes formas aquando lhes é solicitado um estímulo. Na Fig. 7 está apresentado um esquema das diferentes respostas dadas.

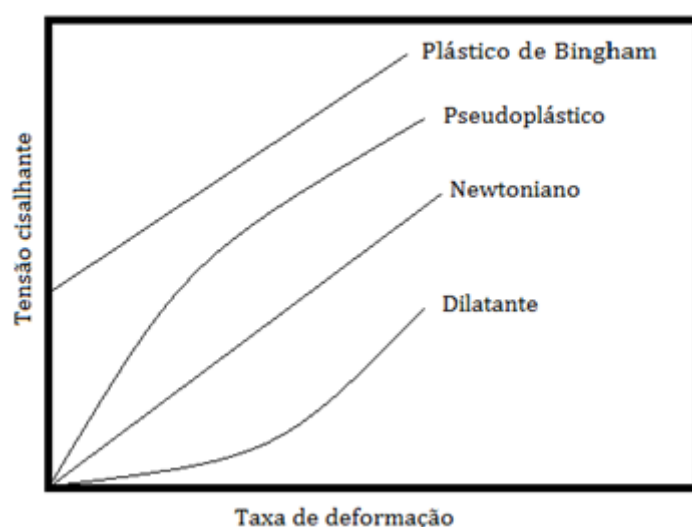


Fig. 7- Gráfico Tensão vs Deformação de fluídos

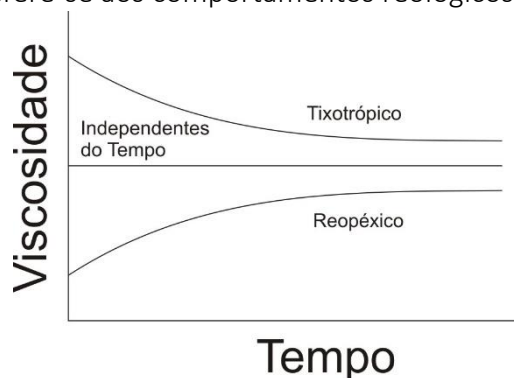
O gráfico apresentado traduz o comportamento dos fluidos relativamente à tensão cisalhante em função da taxa de deformação que lhes é aplicada. Todas as curvas demonstram que à medida que se aumenta a tensão de deformação, também a taxa cisalhante aumenta.

No caso dos fluidos newtonianos e de Bingham, esta relação é linear. No último caso, quando a tensão cisalhante é nula, o fluido não escoar, e por isso, só ultrapassando esse valor de tensão de cedência é que existe uma deformação associada.

O fluido pseudoplástico tem uma diminuição da viscosidade aparente conforme o aumento da tensão (reofluídificante), contrariamente ao dilatante ou reopessante, cuja sua viscosidade aparente aumenta conforme a duração da tensão.

A tixotropia é um conceito importante a definir podendo ser como “a capacidade de um gel se liquefazer à medida que lhe aplicamos uma determinada quantidade de calor ou uma força mecânica. Após cessar o estímulo aplicado a esse mesmo gel, então liquefeito, possui a capacidade de voltar ao seu corpo original”

A Fig. 8 apresentada refere-se aos comportamentos reológicos dos fluídos



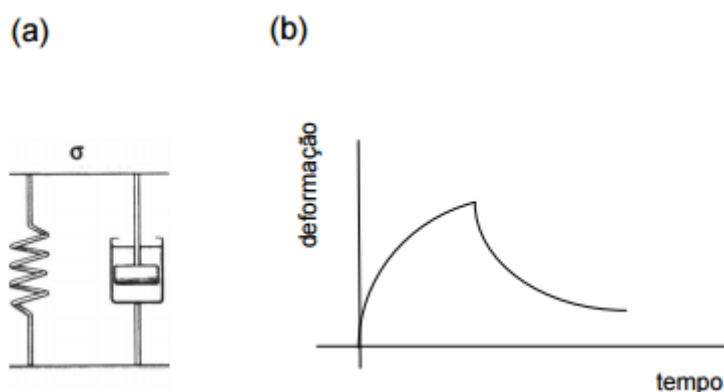
*Fig. 8- Esquema dos diferentes comportamentos reológicos*

Uma suspensão não-newtoniana- que não apresenta taxas de deformação proporcionais às tensões de cisalhamento aplicadas- contendo uma determinada tixotropia, leva algum tempo para voltar ao estado inicial, ou ao estado normal, quando em descanso. Esse intervalo de tempo é conhecido como fator reológico.

O estudo da viscosidade permite saber se um material flui ou não quando exercida uma força de cisalhamento, sendo um conceito importante para o fabrico aditivo por robocasting. Sendo assim, é a resistência interna de um fluido (líquido ou gás) à alteração de sua forma, ou aos movimentos internos de suas moléculas umas em relação às outras. Existem parâmetros como a temperatura que alteram esta propriedade dos materiais. [30]

A viscoelasticidade é também um termo importante a definir. Os materiais viscoelásticos são materiais que, ao se deformarem, sofrem simultaneamente deformações elásticas e viscosas. Assim, têm um comportamento viscoso mas com alguma recuperação de forma depois da sua solicitação (caráter elástico).

O comportamento de viscoelasticidade linear é definido pelo Sistema de Voigt-Kelvin apresetado na Fig.9 ,



*Fig. 9- (a) modelo de Voigt-Kelvin, comportamento de fluência e recuperação (b)[31]*

Analisando a figura, em (a) existe uma mola que representa o caráter elástico e o amortecedor o viscoso. Havendo uma tensão ( $\sigma$ ), a mola expande bem como o o

amortecedor. Cessando essa tensão o modelo acaba por voltar ao estado inicial, tende a recuperar com alguma resistência por parte do amortecedor. Este comportamento é descrito em (b), gráfico que representa a deformação em função do tempo. Inicialmente, exercendo a tensão há um aumento de deformação e quando esta termina, existe uma diminuição da deformação, recuperando a sua forma inicial.

Fatores como a concentração de sólidos, aditivos, tamanho de partícula, influenciam o comportamento viscoso e elástico da suspensão. São por isso importantes os testes de viscosimetria e de módulo de armazenamento ( $G'$ ). Este último dá-nos informações sobre o caráter elástico da pasta, sendo que é um valor a ser maximizado.

A suspensão concentrada ou pasta viscoelástica a obter é um reofluidificante, isto é, com uma diminuição de viscosidade com o aumento da taxa de corte e que quando deforma seja de forma elástica (haja posteriormente uma recuperação). É importante, por isso, obter partículas de variados tamanhos granulométricos de modo a obter um bom empacotamento e criar uma estrutura ordenada que se movimenta na direção do fluxo. A Fig. 10 demonstra este tipo de comportamentos

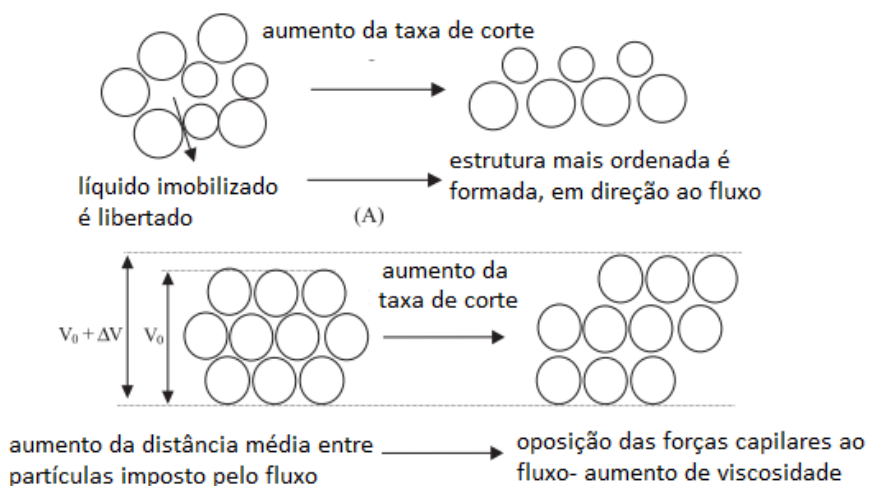


Fig. 10- Ilustração dos comportamentos (A)- reofluidificante; (B)- reoespessante.  
Adaptado de [32]

Pela figura apresentada é possível verificar que a distribuição granulométrica irá afetar o modo como a suspensão se comporta. Assim, é viável formular uma pasta para *robocasting* com partículas de várias dimensões, para criar uma estrutura ordenada que, aquando a deposição (que insere uma velocidade de corte associada- aproximadamente-  $100 \text{ s}^{-1}$ ) se movimenta na direção do fluxo.

O estudo reológico de suspensões é imprescindível para a otimização de uma pasta destinada a *robocasting*.

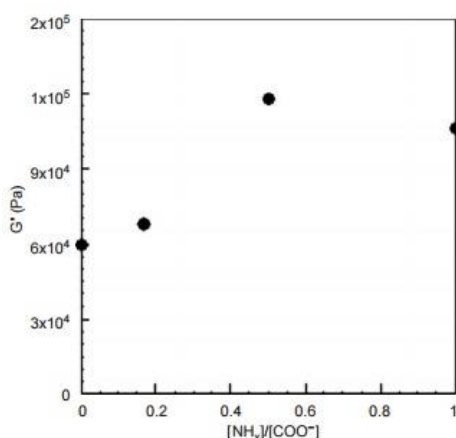
Além da concentração de sólidos e da distribuição granulométrica, a quantidade de aditivos acrescentada possibilita a alteração do comportamento das pastas. Se esta tiver

partículas aglomeradas, adicionando desfloculante é possível criar repulsão entre as mesmas, tornando a pasta desfloculada, com escoamento. Adicionando floculante acontece o contrário.

As etapas a alcançar são: inicialmente a obtenção duma pasta completamente desfloculada, homogênea e sem aglomerados (normalmente recorrendo a dispersantes) e posteriormente; adicionando um gelificante à mesma, obter-se uma pasta com caráter coloidal e viscoelástico (com um módulo elástico elevado) sem que haja aglomeração.

O aumento da viscosidade na pasta é importante para que quando esta é depositada, não haja um espalhamento. Não só a quantidade de partículas torna a suspensão viscosa, como também o uso de plasticizantes o faz. Uma carga baixa de partículas reduz a viscosidade. Esta é mais elevada para barbotinas com maior quantidade de partículas sólidas e com o uso de aditivos como o PEI.

Além disso, com a Fig.11 pode observar-se que adicionando agentes-gel como o PEI é possível aumentar a elasticidade (módulo de armazenamento,  $G'$ ) duma pasta sendo característica fulcral da mesma para RC.



*Fig. 11- Variação do Módulo elástico de uma suspensão de hidroxiapatite com 40 wt% sólidos em função da quantidade de agente PEI adicionado[24]*

O gráfico apresenta o valor do módulo elástico em função do aumento de PEI numa suspensão. Aumentando a quantidade de PEI, há um aumento das propriedades elásticas da pasta até a um ponto de saturação e de seguida, aumentando a concentração do aditivo, inverte-se as propriedades conferidas até então, reduzindo o módulo elástico da pasta.

É com estudos semelhantes que se irá iniciar o estudo de barbotinas, alterando variáveis de modo a conseguir-se a pasta ideal de porcelana para se proceder à conformação por robocasting com essas pastas e testar/compara a sua eficácia.

O outro aditivo importante na técnica de robocasting, a testar, é um CMC, derivado de um polímero natural, que pode ser utilizado como agente de estabilização de suspensões aquosas cerâmicas, substituindo a utilização de polímeros preparados a partir de matéria-prima oriunda de fontes fósseis, comumente utilizados [33].

Este aditivo pode agir, consoante a sua massa molar e quantidade adicionada na suspensão, como estabilizante ou espessante [34].

Como exemplo, apresenta-se a Fig. 12

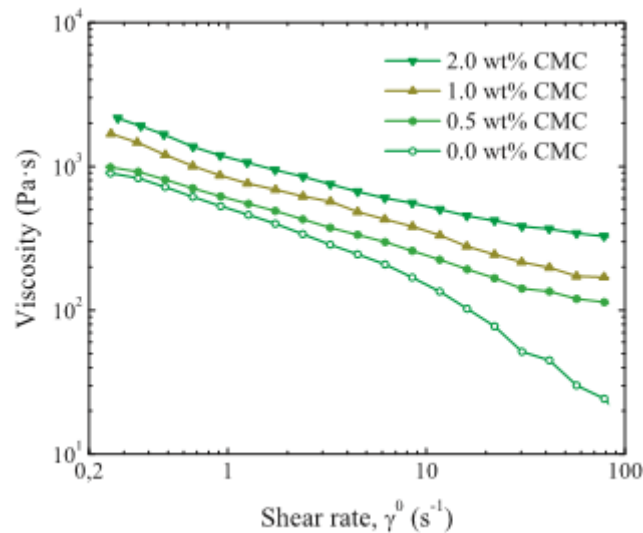


Fig. 12- Influência da concentração de CMC na viscosidade das suspensões [25]

O gráfico apresenta a variação da viscosidade em função da velocidade de corte aplicada para pastas com diferentes concentrações de CMC. A viscosidade diminui com o aumento de velocidade de corte em todas as pastas. A adição de CMC leva a um aumento gradual da viscosidade de cada pasta.

Para se verificar a influência da massa molar do aditivo adicionado a diferentes pastas, apresenta-se a Fig. 13

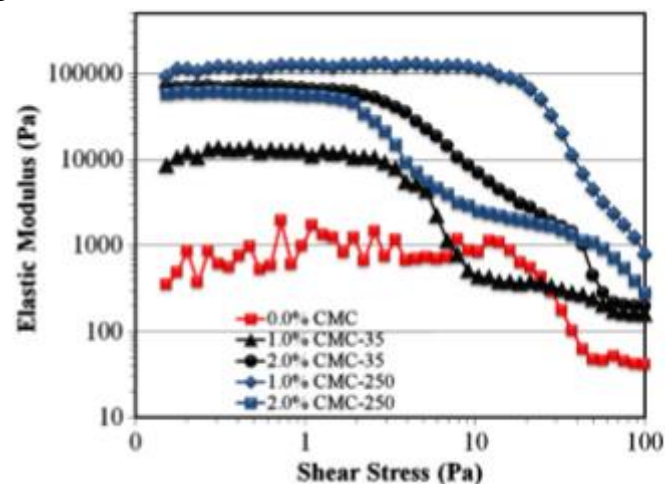


Fig. 13- Influência da massa molar do CMC nas pastas para robocasting [35]

O gráfico traduz o comportamento elástico das pastas em função da tensão que lhes é aplicada. Em geral, todas as pastas têm uma zona linear de módulo de elasticidade (zona de viscoelasticidade linear) até uma determinada tensão aplicada e depois este valor decresce abruptamente para tensões aplicadas mais elevadas. Ainda de referir que a viscoelasticidade linear mais alta é atingida com 1% de CMC-250. Por outro lado, a pasta sem aditivo tem um comportamento que não é o indicado para deposição robótica, dado que não tem zona de viscoelasticidade linear e tem um módulo elástico reduzido.

É possível verificar que diferentes massas molares de CMC irão proporcionar um comportamento distinto à pasta, e neste caso, massas molares mais elevadas, proporcionam um módulo de armazenamento mais alto.

A solubilidade do aditivo CMC em água possibilita diferentes aplicações, nas indústrias de alimentos, cosméticos, farmacêutica, têxtil, fabricação de adesivos assim como agente de estabilização de colóides.[29]. Além disso é utilizado também associado ao etanol.

Tem sido ultimamente muito utilizado na indústria cerâmica também cujo objetivo é produzir copos em verde mais homogêneos e com a menor quantidade de micro-defeitos[33].

## 1.6 Aplicações do Robocasting

No campo cerâmico, a deposição robótica tem sido usada amplamente na área de biomateriais, nomeadamente no fabrico *scaffolds* de bio-vidro e fosfatos de cálcio pela sua boa compatibilidade utilizando aditivos como o PEI e o CMC. [35] [36]

A reconstrução de tecido de ossos humanos, pode ser conseguida por esta técnica, utilizando um material cerâmico como a hidroxiapatite (HA, fosfatos de cálcio), com recurso a aditivos como o PEI. Isto permitiu a construção de *scaffolds* de HA com o mínimo de componentes orgânicos, dispensando material de suporte/moldes. Na ausência de PEI os filamentos não eram rígidos o suficiente para suportarem camadas adjacentes sem deformação significativa [24], reforçando a necessidade de gelificantes para tornar as pastas apropriadas para para RC. Na Fig. 14 apresenta-se um exemplo de *scaffolds* produzidos pela técnica de *robocasting* com vidro bioativo.

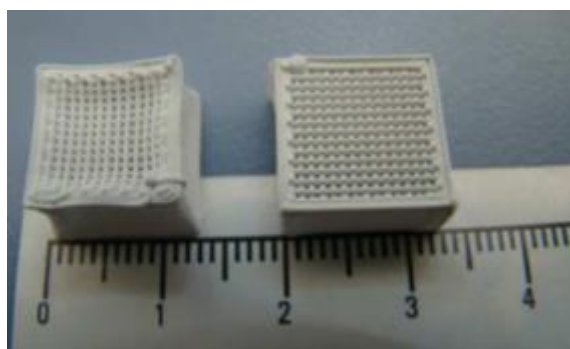
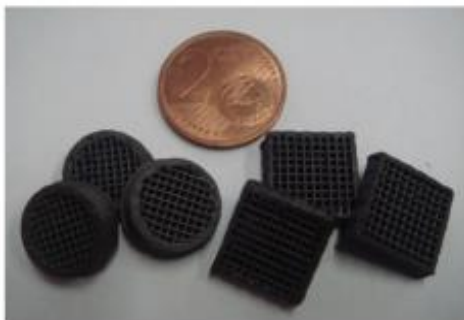


Fig. 14- Scaffold. Adaptado de [34]

Do mesmo modo, também é possível fazer as mesmas estruturas em grafeno, para aplicações elétricas. Como exemplo destas geometrias apresenta-se a Fig. 15



*Fig. 15- Scaffold em grafeno [37]*

Pela facilidade em criar corpos porosos, é viável aplicar esta técnica à construção de filtros. É usada também em tecidos de engenharia e elétrodos de baterias.

Também na dentária começam a surgir alguns avanços no fabrico rápido de coroas dentárias por deposição robótica de pastas de alumina [38]

Os estudos sobre peças completamente densas feitas por esta técnica são escassos, sendo por isso, o alvo desta presente tese.

Os desafios do *robocasting* são:

- Desenvolver pastas cerâmicas adequadas para o processo de deposição e armazenamento das mesmas por tempos úteis;
- Criar peças densas e com propriedades mecânicas iguais ou superiores às produzidas por métodos convencionais;
- Produzir peças sem relevo superficial não precisando de acabamentos.

## 1.7 Objetivos

Este projeto pretende demonstrar a viabilidade do fabrico aditivo como um método de processamento de cerâmicos. Particularmente, o estudo será direccionado para a técnica de robocasting (RC), que dentro dos tipos de AM, se tem demonstrado um ótimo método para produzir peças de alta qualidade e pormenor em tempo útil, respondendo às necessidades do mercado.

O RC está em desenvolvimento e apostar nesta técnica de fabrico rápido em porcelana pode reduzir custos, riscos e fabricar peças com as mesmas características que as anteriormente fabricadas por métodos convencionais.

A escolha deste método remete-se ao facto de se utilizar a matéria-prima ser usada em suspensão, do mesmo modo que nos outros processos já existentes na empresa.



O principal objetivo deste estudo é a caracterização e otimização de uma pasta cerâmica para que esta possa ser usada na técnica de robocasting.

É feita uma avaliação cautelosa dos aditivos a usar como, desfloculantes e floculantes para que, partindo duma barbotina virgem e fazendo as alterações necessárias, se obtenha uma suspensão concentrada, com uma carácter viscoelástico e uma tensão de cedência elevada, fluida o suficiente para atravessar a ponta de impressão, para a sua possível “impressão” por RC. É preciso que aquando a deposição camada a camada, estas mantenham a sua forma e consistência e durante o processo de fabrico e resistam à própria ação do peso sem demonstrarem carácter plástico, ou seja, não deformando permanentemente. Posteriormente, avaliar-se-á a qualidade de produto final após sinterizado.

É, em suma, uma alteração no método de conformação, mantendo a composição química, visando atingir as mesmas propriedades do material.



## **2. Materiais e Metodologia Experimental**



De forma a cumprir os objetivos definidos, o trabalho prático foi dividido em 3 partes: 1)Preparação de pastas destinadas à impressão robótica; 2)Caracterização de pastas; 3) Impressão e Caracterização de corpos impressos, como ilustrado no fluxograma da Fig.16:

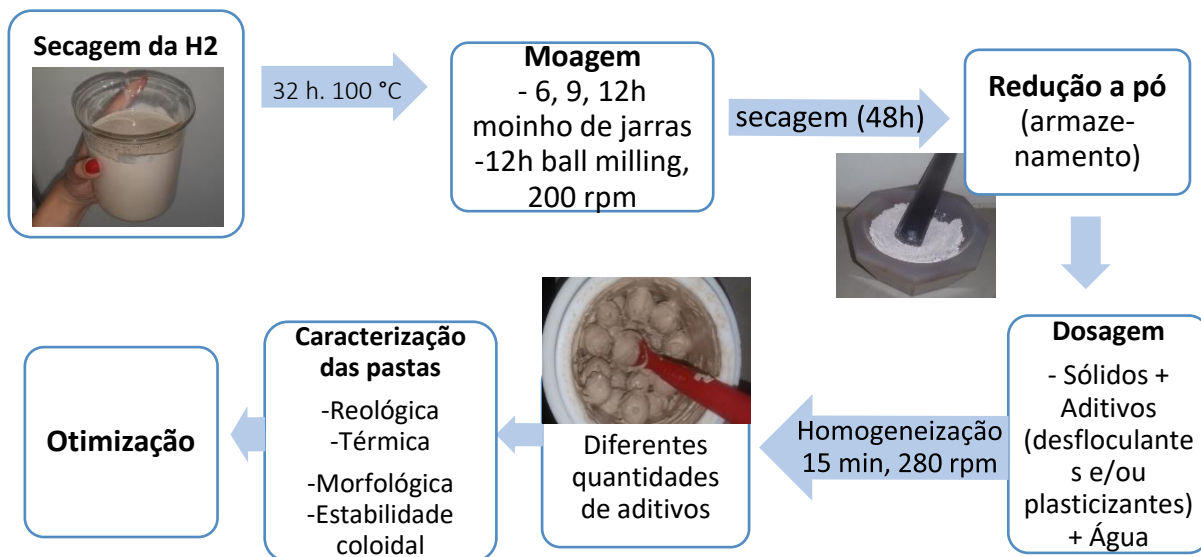


Fig. 16- Fluxograma ilustrativo do trabalho experimental realizado

De seguida apresentam-se os detalhes do procedimento experimental do trabalho realizado

## 2.1Preparação de Pastas

Para a preparação de pastas para robocasting utilizou-se uma amostra de barbotina da *Costa Verde* denominada H2, sem aditivos associados. Retiram-se 500 ml de suspensão para um recipiente que foi colocado na estufa por 32 h a 100 °C até esta secar. Obteve-se assim a pasta desidratada, a que se designou, pasta seca (H2seco). Calculou-se a quantidade de água da suspensão e a quantidade de sólidos da mesma pela eq.1.

$$\%humidade = \frac{m. \text{ barbotina} - m. \text{ barbotina seca}}{m. \text{ barbotina}} \times 100 \quad \text{eq.1}$$

Sendo:

*m. barbotina*, a massa em grama de 500 ml de barbotina;

*m. barbotina seca*, a massa da matéria-prima resultante, em grama, na forma de pó, após a secagem.

Todas as pastas utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir desta pasta seca (H2seco).

Procedeu-se à moagem da H2seco, por *ball milling*, a 200 rpm, com bolas de vários tamanhos, de zircónia e alumina em cubas de Teflon durante 12 h. A quantidade de material a moer em cada cuba variou entre 25 e 30 g, usando a razão de 1:20, para a quantidade de matéria prima:bolas a utilizar na cuba, perfazendo o restante com água até cerca de 80 % do seu volume.

O tamanho de partícula máximo da H2 é de 40  $\mu\text{m}$  e com esta moagem atingiu-se o tamanho máximo de 10  $\mu\text{m}$ .

Para garantir que não houve contaminação da amostra nem perda de material, pesou-se cada cuba, antes e depois da moagem, observando-se que não houve alteração de massa. Após moagem secou-se a suspensão.

Partindo deste pó moído e seco procedeu-se à preparação das pastas alvo do estudo deste trabalho. Assim, fez-se adição à pasta H2 seca e moída, os desfloculantes, plasticizantes e água.

Com o intuito de garantir às pastas os caracteres desejados para a deposição robótica (referido em 1.5.2, 1.5.3 e 1.5.4), escolheram-se os aditivos indicados na Tabela para formulação das mesmas

**Tabela v- Aditivos utilizados na formulação de pastas de porcelana para Robocasting**

Desfloculantes	Plasticizantes
Dolapix (Costa Verde)	PEI- <i>Polyethylenimine</i> -(50% w/v in water, Sigma-Aldrich, USA)
KV 1094 (Costa Verde)	CMC- <i>Carboxymethyl Cellulose</i> (average $M_w \sim 250,000$ , Sigma Aldrich, USA)

Os desfloculantes utilizados foram o Dolapix e KV1094 (ou KV). Por serem criados para a fábrica, a sua composição exata não é revelada. No entanto, sabe-se que o Dolapix CE64 foi já utilizados noutros trabalhos como agente dispersante [39]. É um polieletrólito derivado do ácido carboxílico que tem sido usado com sucesso para dispersar a alumina [40]

O dolapix é um líquido amarelado, com uma densidade de 1,2 g/cm<sup>3</sup>, miscível em água. Os aditivos utilizados como plasticizantes tinham como objetivo aumentar a viscosidade de uma suspensão bem dispersa.

Inicialmente, para criar uma suspensão desfloculada, adicionam-se dispersantes que podem ser variados como já apresentando na Tabela iii. Depois, recorre-se ao uso de plasticizantes que maximizam a elasticidade da pasta, transformando-a num gel.

Apresentam-se apenas os gelificantes mais utilizados no fabrico rápido por RC de materiais cerâmicos que foram testados e comparados: o PEI e o CMC.

O aditivo PEI é um plasticizante com uma estrutura ramificada apresentada na Fig.17

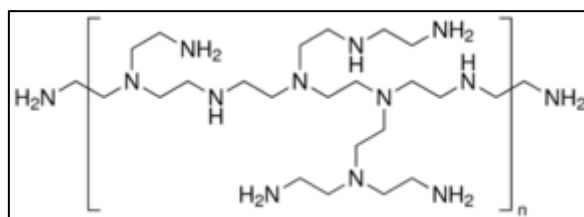


Fig. 17- Estrutura do aditivo PEI [41]

O PEI é um reagente que se decompõe a aproximadamente 650 °C, sendo que a sua queima se inicia por volta dos 100 °C, fatores a ter em atenção aquando a sinterização de peças fabricadas por *robocasting* com este aditivo.

Este agente, usado como aditivo gelificante, faz com que os grupos  $NH_x$  positivamente carregados, interajam com os grupos negativos. Este pode flocular soluções muito desfloculadas, proporcionando à suspensão um carácter elástico, tornando-se um exemplo de alvo de estudo. [31] Com a adição do PEI a uma suspensão, as partículas tornam-se mais atraídas umas pelas outras, formando uma estrutura do tipo gel, como é ilustrado pela Fig.18

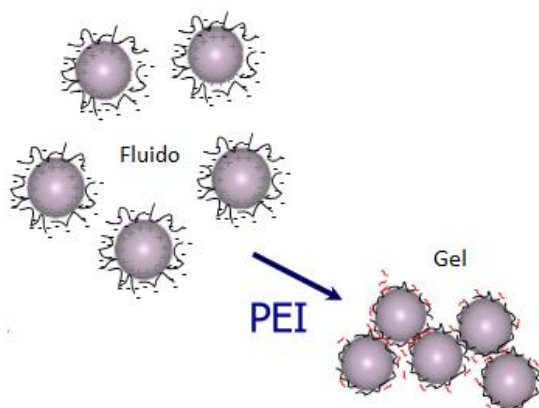


Fig. 18- Comportamento das suspensões com PEI Adaptado de [27]

Como apresenta a figura, acrescentando PEI a um fluido, este promove a atração das partículas, aumentando a viscosidade da suspensão, tornando-a num gel.

Sem o uso de PEI a suspensão fluida não possuiria a consistência necessária para poder ser utilizada como uma pasta para *robocasting*, podendo ocorrer espalhamento. Sem este aditivo, a pasta tem um carácter elástico baixo e por não ter a estrutura de gel, não possibilita a criação de peças sem as camadas “abaterem”.

O PEI é geralmente utilizado em preparação de pastas cerâmicas, ricas em silicatos. Este agente é responsável por colapsar as cadeias aniónicas e flocular o sistema. Por ser um forte floculante, o seu uso neste trabalho prático foi limitado até 0.2% nos casos em que a concentração inicial de sólidos era mais baixa e/ou se utilizava uma maior quantidade de desfloculante. Ultrapassando esse limite o sistema tornava-se heterogéneo, agregação das partículas da pasta.

A outra opção explorada foi o CMC, extremamente utilizado na área de biomateriais, nomeadamente na produção de scaffolds para regeneração óssea [25] .

O CMC é um polietrólito derivado da celulose solúvel em água e normalmente apresentado sob a forma de pó. A sua estrutura é apresentada na Fig. 19

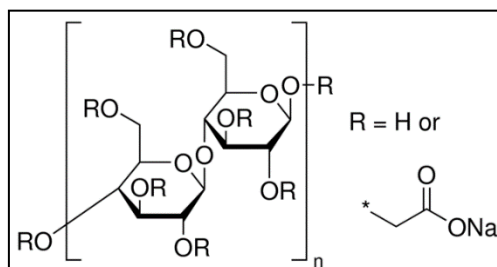


Fig. 19- Estrutura de um CMC [41]

O aditivo CMC é amplamente usado pela sua versatilidade Este modificador reológico é eficiente na retenção de água e por isso é utilizado tanto como dispersante como floculante.[25][34].

O CMC utilizado foi o de  $M_w \sim 250,000$ , que dentro dos casos possíveis, foi o que melhor se adequou ao estudo, de acordo com estudos já feitos[35]

Neste caso não foi adicionado nem Dolapix nem KV1094 à pasta, mas sim etanol.

A decomposição deste aditivo dá-se a aproximadamente 400 °C, a ter em conta no processo de sinterização das peças após serem processada

Para comparação dos dois aditivos mencionados (PEI e CMC) a utilizar numa pasta de porcelana, apresenta-se a Fig.20

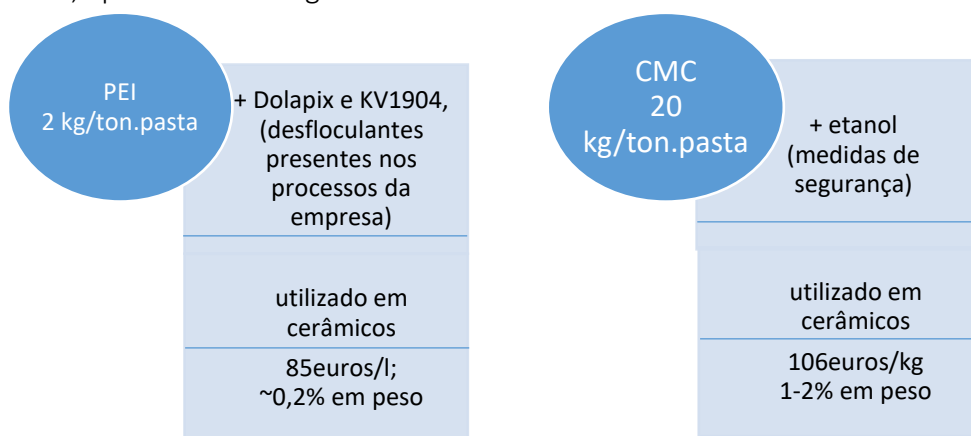


Fig. 20- Comparação dos aditivos PEI e CMC

A figura apresenta resultados para valores estimados de quantidades de aditivo a utilizar numa pasta de porcelana formulada para *robocasting*.

Sabendo que o presente trabalho destina-se à aplicação duma técnica de AM na indústria, é preciso avaliar, no caso do CMC, a viabilidade de ser utilizado etanol em largas



quantidades quando se passa para a produção em massa. Não só pelo valor associado bem como a necessidade de adaptar normas de segurança da empresa.

Na Tabela vi apresentam-se todas as pastas criadas tendo em conta os dispersantes e plasticizantes utilizados e as quantidades dos mesmos, bem como a quantidade de sólidos e a granulometria máxima associada.

**Tabela vi- Composição das pastas de porcelana formuladas para Robocasting**

Granulometria máxima (µm)	Quantidade de Sólidos (wt%)	Dispersantes	Gelificantes (wt%)	Referência
10	62,50	0,35 wt% Dolapix + 0,15 wt% KV1960	0,00 PEI	DK0PEI
			0,10 PEI	DK0.1PEI
			0,15 PEI	DK0.15PEI
		0,50 wt% Dolapix + 0,15 wt% KV1960	0,00 PEI	KDOPEI
			0,10 PEI	KDO.1PEI
			0,20 PEI	KDO.2PEI
	64,00	0,50 CMC		E0.5CMC
		1,00 CMC		E1CMC
		2,00 CMC		E2CMC

É importante frisar que as características da pasta a obter são: uma suspensão com uma grande quantidade de sólidos finos, desaglomerada e homogênea, que por introdução de um plasticizante se comporta como um gel com propriedades viscoelásticas. A pasta deve ser fluida o suficiente para atravessar a ponta de impressão, ter um ponto de tensão de cedência maximizado e um módulo de armazenamento ( $G'$ ) elevado, para que não haja deformação das camadas pela ação do peso das seguintes.

Tendo em conta a concentração de sólidos e densidade da barbotina H2, as pastas foram preparadas segundo os passos/cálculos que vêm indicados no Anexo 1.

## 2.2 Caracterização de Pastas

### 2.2.1 Caracterização Mineralógica

Fez-se uma análise por difração de raios x dos pós de porcelana para identificação das fases cristalinas presentes nas pastas.

A difração de raios x é uma técnica de caracterização cristalográfica de materiais. Numa amostra sobre a forma de pó, faz-se incidir radiação monocromática.

Cada partícula de pó (ou grãos) é um cristal, e tendo um grande número deles com orientações aleatórias é garantido que algumas partículas são adequadamente

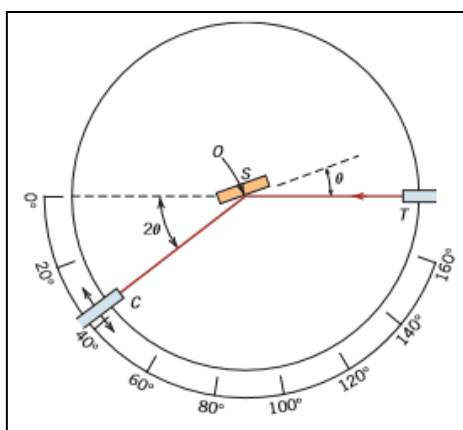
orientadas de tal modo que, cada conjunto possível de planos cristalográficos, possa ser caracterizado por difração [42]

Como apresenta a Fig.21, uma amostra S suportada por um prato plano roda em torno do eixo O. O feixe de raio-x monocromático é gerado em T, que após incidir na amostra resulta em feixes difratados cujas intensidades são detetadas em C.

O padrão de interferência de raios X espalhados pelos cristais é definido pela Lei de Bragg (equação 2):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{eq.2}$$

que relaciona o ângulo do feixe difratado com a distância interplanar da rede cristalina. n é um número inteiro, relacionado com a ordem de difração;  $\lambda$  é o comprimento de onda (em nm) do feixe de raio-x incidente; d, a distância entre planos e  $2\theta$ , o ângulo do feixe difratado.



S- amostra  
T-fonte de raios-x;  
C- detetor;  
O- eixo sobre o qual a amostra e o detetor rodam.

*Fig. 21- Esquema de funcionamento da difração de raios X [42]*

A amostra foi atingida por raios-X com intensidade de corrente próxima dos 30 mA, com um varrimento entre os 10 e os 80 ° e uma velocidade de 3 °/min. O equipamento utilizado foi Rigaku, Geigerflex C/max. Este possui uma ampola de cobre onde a radiação  $\text{CuK}\alpha$  apresenta um comprimento de onda  $\lambda$  de 1,54056 Å. Com o auxílio da base de dados JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, foram identificadas as diferentes fases presentes em cada difratograma obtido.

### 2.2.2 Caracterização Térmica

Realizaram-se as análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) para caracterizar termicamente o comportamento das pastas preparadas para robocasting e entender de que forma as novas formulações se comportam em termos de sinterização e também em relação ao comportamento de sinterização das pastas tradicionalmente usadas nos processos de fabrico da Costa Verde.

Estas análises foram efetuadas no equipamento *Setaram Labsys DTA/TG-DSC* até uma temperatura de 1350 °C, com uma taxa de aquecimento de 8 °C/min, em atmosfera de ar.

A análise termogravimétrica pressupõe uma monitorização da variação de massa numa amostra em função da temperatura num ambiente com atmosfera controlada. É uma medição da perda de massa da amostra a diferentes temperaturas. Obtêm-se informações como temperatura de decomposição, combustão, perda de água, reações de oxidação, entre outras. [43] Os resultados são mostrados numa forma de gráfico de Massa em função da Temperatura. Como a perda de massa nem sempre é abrupta, para garantir a sua identificação, utiliza-se a sobreposição do gráfico auxiliar da derivada da primeira curva da ATG.

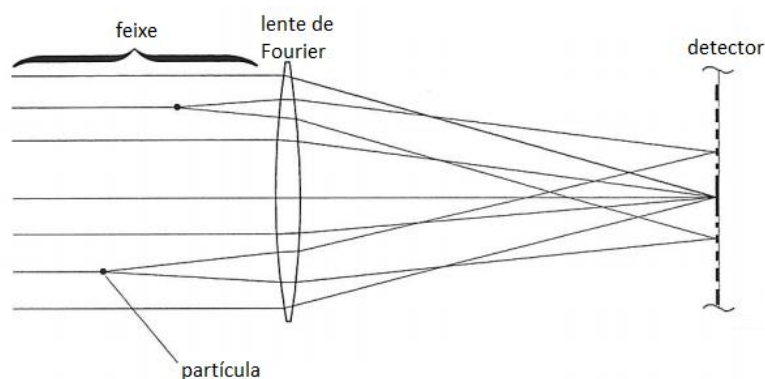
A análise Termodiferencial (ATD) é uma técnica em que se mede a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência em função da variação da temperatura, geralmente num aquecimento contínuo. Quando a temperatura da amostra é superior à da referência, existe uma libertação de calor- reação exotérmica. Quando acontece o contrário, a reação é endotérmica. Mudanças na amostra tais como decomposição, fusão, solidificação e cristalização são então registadas sob a forma de pico nestes gráficos.[43][44]

Para avaliação do comportamento na etapa de sinterização conduziram-se análises dilatométricas, nas quais se mediu a contração e expansão das pastas em função da temperatura. As análises dilatométricas dos pós de porcelana virgens e com aditivos, foram efetuadas no equipamento BÄHR-Thermoanalyse GmbH, Modelo Dil 801L até 1380 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/ min, em atmosfera de ar.

### 2.2.3 Caracterização das Partículas

Para determinação do tamanho médio de partícula, fizeram-se análises de distribuição granulométrica das partículas da H2seco antes e após moagem. Estas análises foram feitas no equipamento Coulter LS230, segundo o método *laser scattering* ou *laser diffraction*.

É usado um laser de comprimento de onda de 750 nm para partículas de diâmetro entre os 0,4-2000 µm. A radiação do laser passa por um filtro e uma lente de projeção para formar um feixe de luz. O feixe passa através duma célula que contém as partículas em suspensão [45]. O espalhamento da luz incidente é característico do tamanho das partículas em suspensão. A Fig.22 ilustra este acontecimento.



*Fig. 22- Ilustração das Lentes de Fourier no método laser scattering nos equipamentos LS Series Adaptado de [45]*

De referir que as lentes de Fourier são apenas sensíveis ao ângulo do raio de luz incidente nas mesmas e não sensíveis à posição ou à velocidade da fonte de luz

Assim, os equipamentos da LS Series medem o tamanho de partícula por associação do espalhamento da luz mediante o diâmetro das partículas em suspensão. O padrão da difração é a intensidade do espalhamento do feixe como função do seu ângulo, em que cada padrão de difração de partícula é característico do seu tamanho. [45]

Para analisar a morfologia das partículas dos pós originais da H2seco realizaram-se análises de microscopia eletrônica de varrimento usando *Scanning Electronic Microscopy (SEM)*, no equipamento *HITACHI S-4100*.

A microscopia eletrônica de varrimento uma técnica de análise morfológica da microestrutura, permitindo simultaneamente informação química. A formação da imagem resultante desta análise é dependente da aquisição de sinais produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Estas interações podem ser divididas em duas categorias: elásticas e inelásticas.

O espalhamento elástico resulta da deflexão do elétron incidente proveniente do núcleo atômico da amostra ou da camada externa de elétrons de energia similar.

O espalhamento inelástico ocorre devido a várias interações entre os elétrons incidentes e os elétrons e/ou átomos da amostra. Resulta num feixe primário de elétrons transferindo energia para o átomo. A excitação dos elétrons da amostra, durante a ionização dos átomos da mesma, resultam em elétrons secundários, que convencionalmente, são definidos por possuírem uma energia inferior a 50 eV, podendo fornecer informações sobre a análise da imagem da amostra.[46]

Para a observação dos pós cerâmicos, colocou-se uma gota de uma suspensão muito diluída, homogeneizada previamente num banho de ultrassons, numa lamela de vidro

suportada por um porta amostras de alumínio, que secou durante 24 h à temperatura ambiente, para depois levar a amostra ao SEM.

#### 2.2.4 Caracterização Reológica

A reologia de uma suspensão pressupõe o conhecimento de parâmetros como composição química, viscosidade, módulo de elasticidade, determinação do ponto de cedência, avaliação da estabilidade da suspensão por potencial zeta, temperatura associada, concentração de aditivos, quantidade de sólidos e distribuição granulométrica. A estabilidade de uma suspensão está diretamente relacionada com as cargas eléctricas presentes no meio suspensor e em torno das partículas suspensas, que convencionalmente se relaciona com o potencial zeta.

Assim de forma a avaliar a influência dos aditivos no comportamento reológico nas pastas a estudar, efetuaram-se os seguintes estudos:

- Potencial zeta;
- Ensaio de viscosimetria;
- Ensaio de determinação do ponto de tensão cedência
- Ensaio oscilatório para determinação do módulo de armazenamento ( $G'$ )

De modo a avaliar a influência dos aditivos nas pastas criadas, efetuou-se uma análise de potencial zeta (Malvern Zeta sizer, Worcestershire, Reino Unido) a diversas amostras.

O comportamento das partículas sólidas suspensas em meio líquido é regido pelo modelo da Dupla Camada Eléctrica.

Forma-se, uma dupla camada eléctrica na interface da partícula com o líquido, demonstrada na Fig.23. A dupla camada divide-se em duas regiões: uma região interna com iões fortemente ligados à superfície e uma região externa onde as forças eletrostáticas determinam a distribuição dos iões. Dessa forma, o potencial nessa região decai com o aumento da distância da superfície até uma distância em que é atingido o potencial da solução, convencionado como potencial zero, ponto isoelétrico. A Fig.24 apresenta o comportamento das partículas numa suspensão, relativamente ao potencial zeta.

Numa suspensão em que partículas sólidas estão suspensas num meio líquido, o potencial zeta é a diferença de potencial entre o meio de dispersão e a camada estacionária de fluido ligada à partícula dispersa.

É frequentemente utilizado para a quantificação da magnitude da carga. No entanto, o potencial zeta não é igual ao potencial Stern ou potencial de superfície eléctrica na camada dupla [2] porque estes são definidos em locais diferentes.

É uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática ou das cargas entre partículas num meio líquido, sendo um dos parâmetros que afeta marcadamente a estabilidade de uma suspensão.

O potencial zeta é, sem dúvida, um indicador chave da estabilidade de dispersões coloidais. A sua magnitude indica o grau de repulsão electrostática entre partículas adjacentes identicamente carregadas numa dispersão. Para moléculas e partículas que são suficientemente pequenas, um potencial zeta elevado conferirá estabilidade, isto é, a solução ou dispersão irá resistir à agregação. Quando o potencial é pequeno (em módulo), forças atrativas podem exceder esta repulsão e a suspensão pode flocular. Assim, suspensões coloidais com elevado potencial zeta (negativo ou positivo) são eletricamente mais estáveis que as que apresentam um valor baixo.

As forças Van der Waals relacionadas com o movimento das partículas (que levam consigo os iões mais fortemente ligados), usualmente são compensadas por forças repulsivas de longo alcance que surgem de cargas de partículas em suspensão, com variação do pH ou pela adsorção superficial de dispersantes- estabilizadores de suspensões. A eficácia destes agentes superficialmente ativos depende do tipo de mecanismo que cria as forças repulsão entre as partículas. [28][47]

O potencial zeta de uma suspensão é dependente da natureza do meio e das partículas em suspensão, da concentração de iões que determinam o potencial, do pH e da concentração de surfatante.

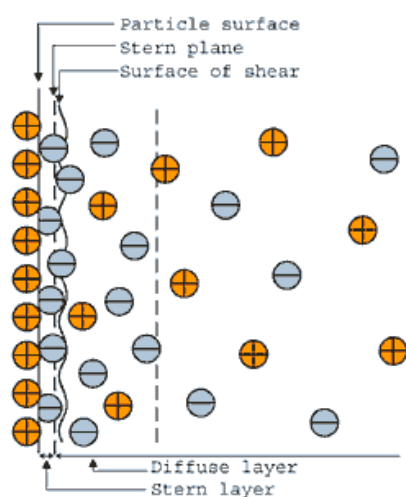


Fig. 23- Modelo da dupla camada [47]

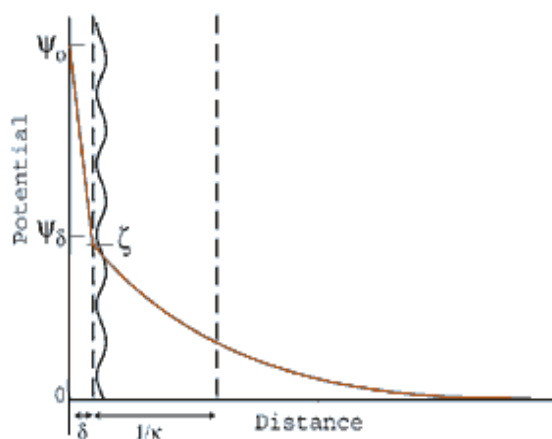


Fig. 24- Variação do potencial zeta das partículas numa suspensão [47]

A caracterização reológica das pastas em estudo envolveu ainda os testes de reologia que englobaram a determinação das curvas de desfloculação e reometria que é um conceito explicado de seguida.

## Reometria

Para determinar a quantidade de desfloculante a utilizar nas pastas, prepararam-se suspensões com uma concentração inicial de sólidos 62,5 wt%, com diferentes quantidades de dispersante. Efetuou-se um teste de viscosimetria para cada pasta com uma velocidade de corte de  $90 \text{ s}^{-1}$ , obtendo-se os valores de viscosidade nesse ponto. Construiu-se uma curva de desfloculação para uma pasta com 62,5 wt% de sólidos inicial.

Avaliaram-se reologicamente todas as suspensões referidas neste trabalho com testes de viscosimetria, determinação do ponto de tensão de cedência e  $G'$ , efetuados no reómetro rotacional *Kinexus* da *Malvern*, com um sensor de cone ou prato, apresentado na Fig.25



*Fig. 25- reómetro Kinexus, Malvern*

A reometria consiste numa técnica experimental para medir propriedades reológicas de uma suspensão. Nestes ensaios, o reómetro garante o controle de tensão, taxa de cisalhamento e oscilação. A geometria utilizada (*spindle*) nos ensaios é escolhida consoante as propriedades do fluido a analisar.

Os reómetros rotacionais aplicam uma deformação de cisalhamento controlada a uma amostra, para possibilitar a medição de suas propriedades em fluxo. Assim, conseguem-se obter resultados de viscosidade em função da velocidade de corte aplicada. É possível efetuar também ensaios oscilatórios como a medição do módulo de armazenamento ( $G'$ ) e consequente determinação do intervalo de tensão onde ocorre viscoelasticidade linear.

Deste modo, colocando a amostra sobre o prato de ensaio, uma geometria irá exercer uma força de corte sobre a mesma e as medições são efetuadas ponto a ponto. O comportamento reológico da amostra varia conforme a temperatura, e por isso é um fator importante a controlar. Para cada valor de solicitação à amostra, a suspensão deverá atingir um ponto de equilíbrio para que os resultados medidos sejam reais.

As pastas testadas foram colocadas no prato com uma colher. Depois da geometria ficar à distância programada (gap, h) de 1 mm, o excesso de material foi removido de modo a obter um preenchimento correto como sugere a Fig. 26.

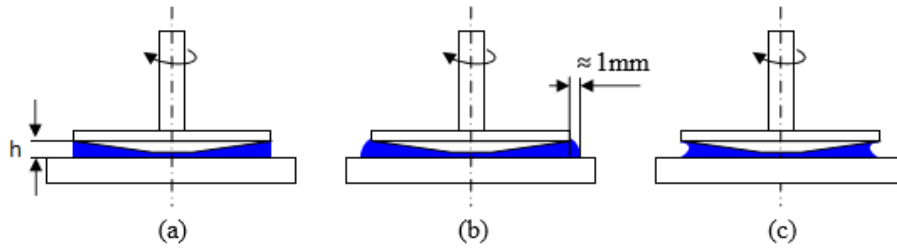


Fig. 26- Ilustração da colocação da pasta para ensaios de reometria. (Adaptado de [48]). (a)ideal mas inadequado para testes práticos (b) correto, (c)semipreenchido

Efetuararam-se ensaios de viscosimetria para os aditivos dispersantes e floculantes dolapix e PEI.

Todas as pastas apresentadas na Tabela vi foram sujeitas a testes de reometria no mesmo equipamento. Para a obtenção da curva de viscosidade em função da velocidade de corte, utilizaram-se valores de  $0.1-600 \text{ s}^{-1}$ , com uma medição de 5 pontos por década, à temperatura controlada de  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A tensão de corte,  $\tau$ , define-se segundo quação 3:

$$\tau = \frac{3T}{2\pi r^3} (\text{N/m}^2) \quad \text{eq.3}$$

Onde

T, é o torque em N.m

r, o raio do da geometria em m.

A velocidade de corte ( $\gamma$ ) define-se como sendo (equação 4):

$$\gamma = \frac{\omega}{\theta} (\text{s}^{-1}) \quad \text{eq.4}$$

Onde:

$\omega$  é a velocidade angular em  $\text{s}^{-1}$

$\theta$ , o ângulo do cone em  $^{\circ}$ .

As geometrias utilizadas, foram o cone de 40 mm de diâmetro e de ângulo  $4^{\circ}$ , nas suspensões mais fluidas e nas que se mostravam mais viscosas, utilizou-se o prato de 20 mm de diâmetro.

A viscosidade ( $\eta$ ) é definida pela equação 5:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} (\text{Pa.s}) \quad \text{eq.5}$$

E relacionando este conceito com a densidade da amostra,  $\rho$  ( $\text{g/cm}^3$ ), obtém-se a viscosidade cinemática ( $\nu$ ) pela equação 6:



$$v = \frac{\eta}{\rho} \text{ (m}^2\text{/s)} \quad \text{eq.6}$$

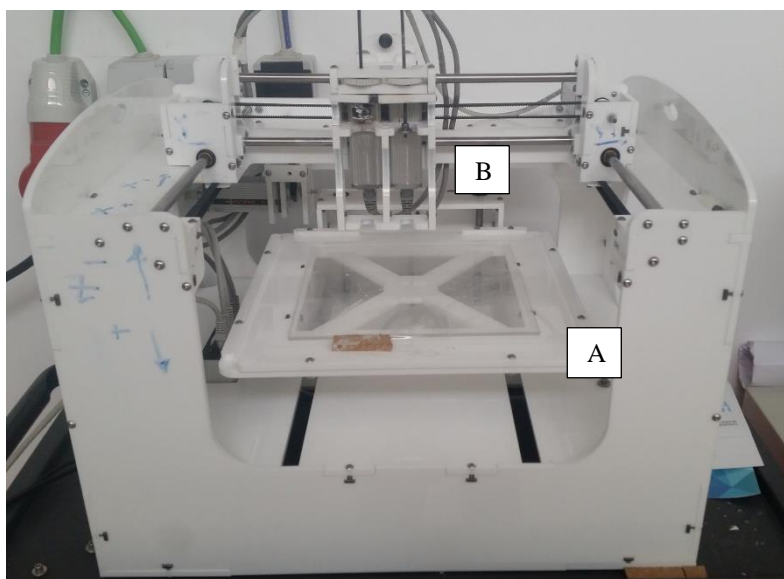
Para a determinação do ponto de tensão de cedência, os valores de tensão aplicados foram de 0.001-100 Pa, com 10 pontos por década, com um tempo de ensaio determinado por 1 minuto. Foi necessária uma solicitação à amostra inicialmente para ativar a pasta, de  $100 \text{ s}^{-1}$  antes do respetivo ensaio.

Os ensaios dinâmicos, para obtenção do módulo de armazenamento/ elasticidade ( $G'$ ) foram realizados com a velocidade de corte entre  $0.1$  e  $50 \text{ s}^{-1}$ , com obtenção de 5 valores por década.

### 2.3 Impressão

Para a impressão de peças foram utilizados dois equipamentos que se situam na Escola Superior Aveiro Norte (ESAN) da Universidade de Aveiro.

As impressões realizadas foram inicialmente feitas num equipamento da *Fab@home* como é apresentado na Fig. 27.



*Fig. 27- Robocasting Fab@home. A-cama de construção; B- suporte da seringa de extrusão*

Inicialmente, a seringa foi abastecida com pasta (Fig.27 (A)). Depois de completamente preenchida, removeram-se as bolhas de ar que poderiam estar presentes [34]. A ponta de impressão foi colocada na seringa e posteriormente, esta última no suporte do equipamento.

Realizou-se a calibração da plataforma de construção (Fig.27 (B)), colocando a ponta de impressão o mais próximo possível do *zero*, sem que houvesse contacto. A deposição foi feita camada a camada pela extrusão da pasta para cada secção transversal da peça

Para se efetuar a impressão utilizou-se um modelo CAD para se obter um design de um paralelepípedo de 0.8 x 0.5 x 5 cm. O ficheiro foi convertido para o formato .srt utilizando o software ilustrado na Fig. 28 (Seraph Studio).

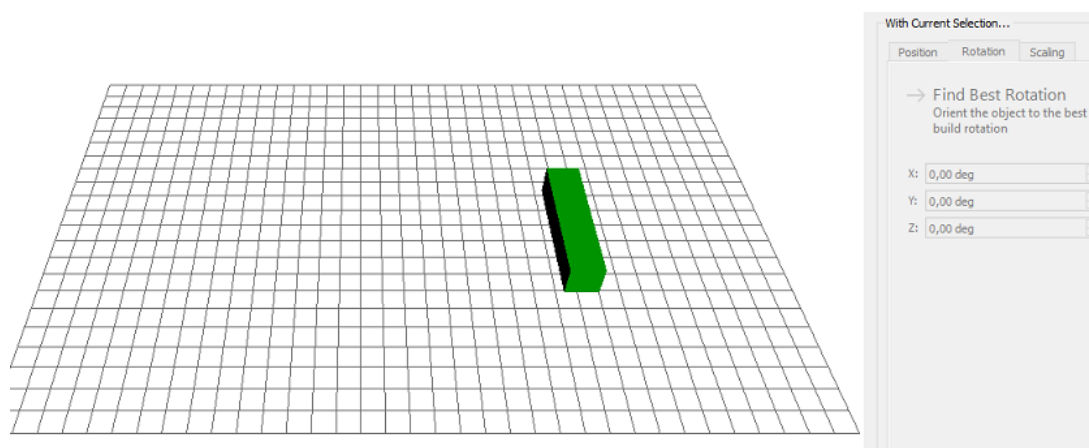


Fig. 28- Design do provete no programa do equipamento Fab@home

Os parâmetros de impressão utilizados, definidos no *software* do equipamento foram os seguintes:

“Print acceleration: 10 mm/s<sup>2</sup>

Slice height: 1,50 mm

Path speed: 30 mm/s

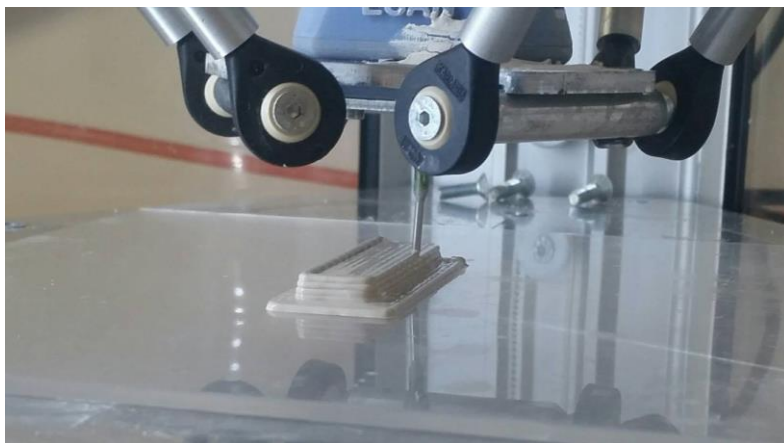
Deposition rate: 0,009 “

As seguintes impressões foram efetuadas num equipamento *Delta Wasp 2040 turbo*, sendo este de maior dimensão e precisão (Fig. 29).

A pasta foi colocada num depósito. Depois, pela pressão exercida por um êmbolo, a pasta foi empurrada através de um tubo até à cabeça de impressão. Posteriormente foi depositada camada a camada, atravessando a ponta de impressão, como é apresentado na Fig. 30.



*Fig. 29- Equipamento Robocasting Delta Wasp 2040 turbo (a); (b) cabeça de impressão do equipamento*



*Fig. 30- Deposição camada a camada da pasta de porcelana por Robocasting*

Os parâmetros utilizados foram os seguintes:

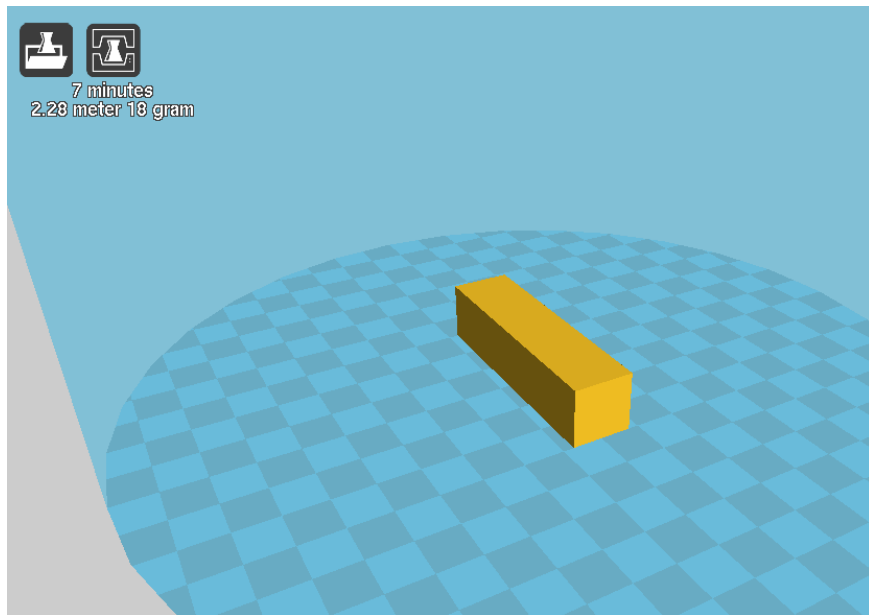
“Velocidade: 50

Pressão: 2bar

Speed: 100

Flow: 170”

No caso desta impressão o software utilizado foi o *Cura* como apresentado na Fig. 31.



*Fig. 31- software Cura utilizado para criação do provete e definição de parâmetros de impressão*

Alguns parâmetros apresentados/ajustados no software:

“Layer height (mm): 0,95; shell thickness (mm): 1,19; bottom/top thickness (mm): 0,6; Fill Density (%): 100; Support type: none; filament diameter (mm): 2,85; flow (%): 100.”

A Fig. 32 mostra alguns exemplos de pontas de impressão possíveis de utilizar, em forma de cone ou agulha.

As pontas utilizadas para as impressões realizadas foram as apresentadas na Tabela vii.



*Fig. 32- Pontas de impressão*

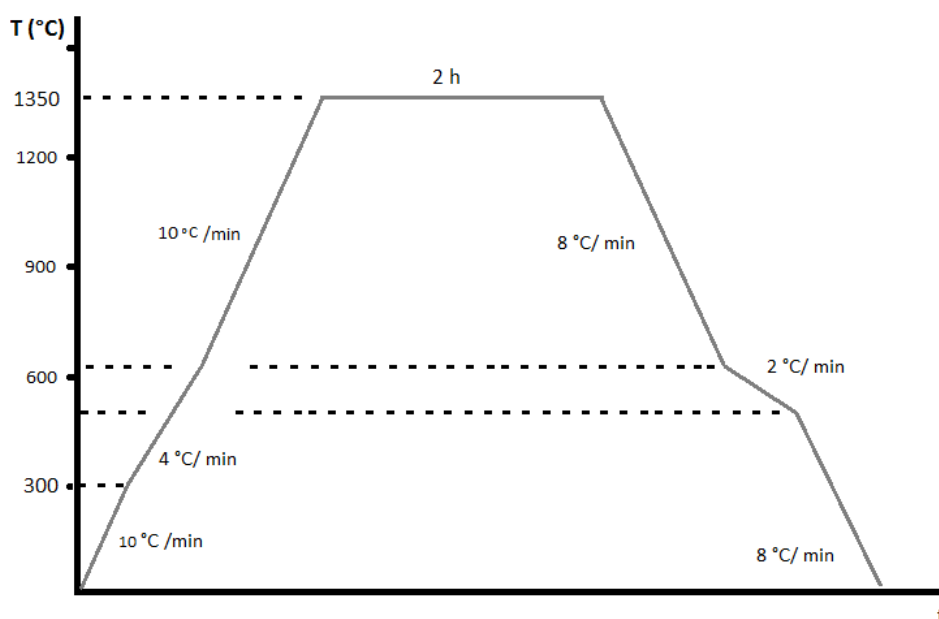
**Tabela vii- Características das pontas de impressão utilizadas para o fabrico por Robocasting no equipamento Fab@Home**

Equipamento	Diâmetro (mm)	Formato	Pasta
Fab@Home	0,84	Agulha	DK0.15PEI
	1,19	Cone	
	1,20	Cone	
Delta Wasp	1,60	Agulha	-DK0.15PEI -E2CMC

No equipamento Delta Wasp foi escolhida a ponta de impressão com, o maior diâmetro (1,6 mm) pelo facto da pressão utilizada para transportar a pasta do reservatório até à cabeça de impressão, ser relativamente alta (2 bar)

### 2.3.1 Secagem e Sinterização

Depois de impressas, as peças ficaram a secar num ambiente de ar húmido. Depois disto, os provetes foram sinterizados com o ciclo de sinterização ilustrado na Fig. 33.



*Fig. 33- Esquema do ciclo de sinterização dos corpos impressos*

### 2.3.2 Caracterização dos Corpos Impressos

Calculou-se a perda ao rubro de cada provete pela diferença da sua massa em verde e sinterizado.

Calculou-se a retração linear dos corpos impressos pelo equipamento Delta, pela equação 7.

$$RL = \frac{C.verde - C.sinterizado}{C.verde} \times 100 \quad \text{eq.7}$$

Sendo RL, a retração linear (%), C.verde, o comprimento do corpo em verde, e C.sinterizado, após a sinterização, em mm.

Determinou-se a densidade dos provetes sinterizados pelo método de Arquimedes, seguindo a equação 8

$$d = \frac{M.real - M.aparente}{M.real} \times dl \text{ (g/ cm}^3\text{)} \quad \text{eq.8}$$

Sendo

d, a densidade (g/cm<sup>3</sup>),

M.real o peso em grama do corpo impresso,

M.aparente o peso submerso num líquido;

dl, a densidade em g/cm<sup>3</sup> do líquido utilizado, neste caso, água destilada.

Colocou-se num recipiente água e aqueceu-se até que esta fervesse. Posteriormente colocaram-se pedaços de corpos impressos submersos, previamente pesados (m.seco). Esperou-se uma hora e meia e removeram-se as amostras para um recipiente com água fria onde ficaram durante 3 horas. De seguida, com um pano secaram-se as amostras e registou-se a massa das mesmas (m.húmido). Pela equação 9 calculou-se a absorção de água (AA).

$$AA \text{ (\%)} = \frac{M.húmido - M.seco}{m.húmido} \times 100 \quad \text{eq.9}$$

Para observação da porosidade, fez-se uma análise por microscopia eletrónica de varrimento, SEM, técnica que segue as condições apresentadas na secção 2.2.3.

Os provetes foram quebrados em pequenos pedaços e polidos com as lixas P400, P800 e P1200. No final, finalizou-se o polimento num pano com pasta de diamante, de modo a eliminar os riscos da amostra. As amostras foram lavadas e coladas com cola de carbono num porta amostras de alumínio. Foi feita uma deposição de carbono sob uma atmosfera em vácuo, com o equipamento EMITCH K950 X turbo evaporator, para tornar a amostra condutora e levou-se ao SEM. As ampliações utilizadas foram de 40, 150 e 500x. Analisou-se, do mesmo modo, uma amostra de uma peça de pires processada por prensagem/ contramoldagem da empresa, para comparação.

Efetuuou-se, sobre os provetes impressos pelo equipamento *Delta Wasp*, um ensaio de flexão a 3 pontos no equipamento Controls Pilot 465 L1142. O provete foi colocado sobre os eixos afastados a uma distância definida (2 cm) e depois foi aplicada uma carga a meio do mesmo, com uma velocidade de deslocamento de 1 mm /s.

Calculou-se a tensão de rutura (Tr) pela equação 10:

$$Tr = \frac{3 F \times L}{2 b \times d^2} \quad \text{eq.10}$$

Onde:

F, a força em Newton (N);

L, a distância entre os eixos de apoio (cm);

b e d são as dimensões do provete (cm)





### **3. Discussão de Resultados**



É importante na técnica de robocasting preparar uma suspensão estável com certas características:

- elevado teor de sólidos para minimizar a possibilidade de fraturas durante a secagem da peça, após a sua manufatura. Este facto deve-se às tensões de compressão que existem ao processo de secagem que pode ser, em parte, combatido por uma rede de partículas densa.

- viscoelasticidade controlada da pasta. Esta característica é fundamental para garantir uma deformação elástica camada a camada, conforme a sua deposição e recuperação posterior.

- fluidez da pasta. Além da pasta ter de ser viscoelástica, é necessário garantir que a mesma flua através da ponta de deposição, sem entupir.

Como se partiu duma suspensão de referência, H2, da empresa, foi necessário caracterizar a mesma para depois a poder modificar e tornar numa pasta apta para o processamento por robocasting.

### 3.1 Caracterização Mineralógica

Efetuuou-se uma análise por difração de raios-x para avaliar as fases presentes na porcelana proveniente da empresa. O difratograma apresenta-se na Fig. 34

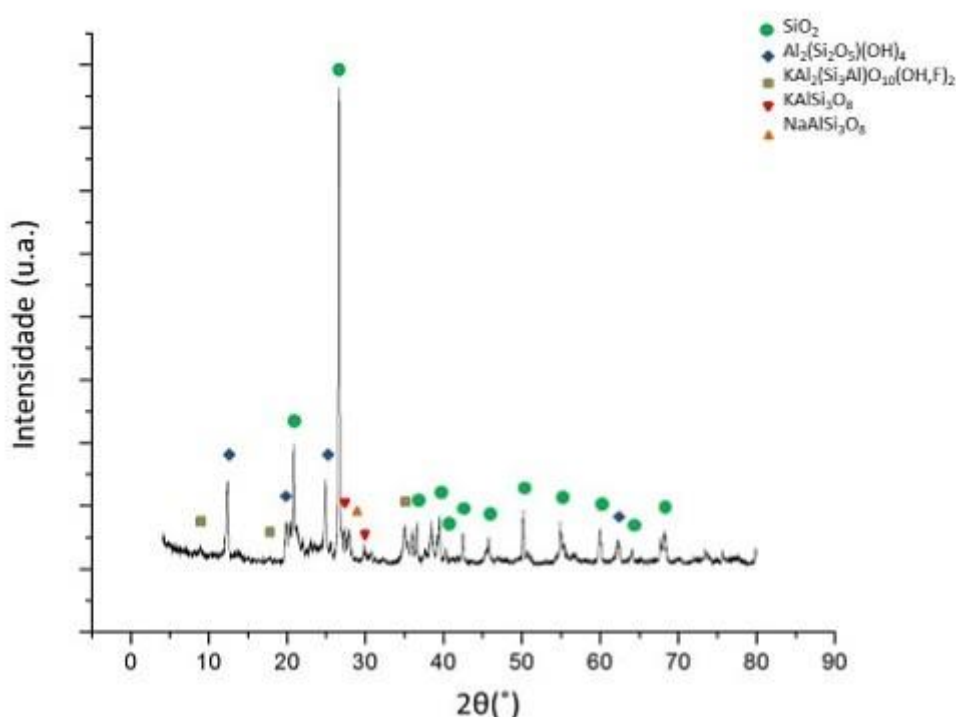
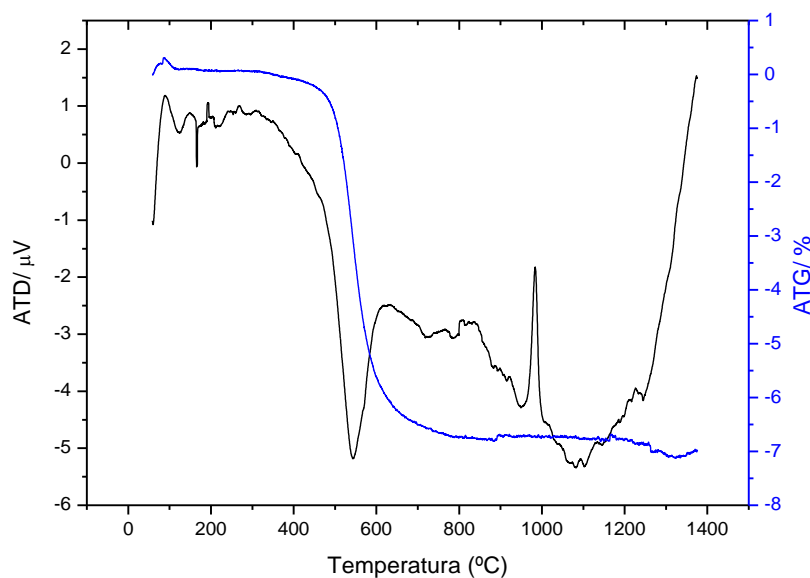


Fig. 34- DRX da porcelana doméstica da Costa Verde (H2)

As fases identificadas foram as típicas destes cerâmicos: Caulino, argilas, feldspato e quartzo. As frases presentes foram as seguintes: SiO<sub>2</sub> (quartzo), Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub> (caulinite), KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub> (Muscovite) e KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Microclina).[49] [4]

### 3.2 Caracterização térmica

Para se obter informações sobre o processo de sinterização da porcelana utilizada na *Costa Verde* efetuaram-se análises térmicas, nomeadamente ATD, ATG, representadas na Fig. 35

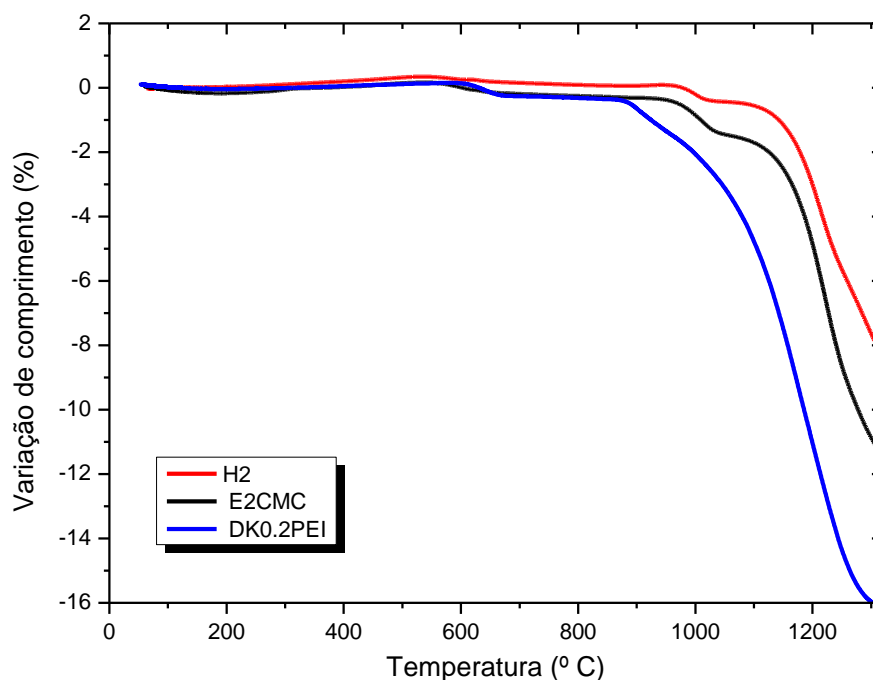


*Fig. 35- ATD/TG da porcelana doméstica da Costa Verde (H2)*

Avaliando o digratograma, a aproximadamente 573°C existe um pico endotérmico que se refere à transformação de quartzo  $\alpha$  em quartzo  $\beta$ . A perda de peso deve-se à eliminação de água de constituição. A desidroxilação da caulinite é também associada a um pico endotérmico a 550°C.

A 990 °C há um pico exotérmico sem perda de peso associada que corresponde à nucleação da mulita.[43][44]

A dilatometria efetuada sobre os pós de porcelana da Costa Verde, provenientes da suspensão de referência H2, apresenta-se na Fig. 36.



*Fig. 36- Dilatometria da porcelana doméstica da Costa Verde*

Analisando o gráfico das dilatométricas, é visível a variação do comprimento dum provete à medida que se aumenta a temperatura. A curva da H2 refere-se ao comportamento dum provete de referência prensado com os pós provenientes dessa suspensão. Em todas as amostras existe, primeiro, uma ligeira retração devido à perda da água de constituição, a aproximadamente 200 °C. Posteriormente, dá-se a expansão associada à passagem do quartzo- $\alpha$  para quartzo- $\beta$ , que é menos notória nas amostras com aditivos dado que também a queima destes, acontece entre as temperaturas de 400 a 600 °C. A 950 °C, a retração é acentuada devido à nucleação da mulite, ainda que na amostra que contém PEI, esta variação não seja significativa.

A sinterização ocorre posteriormente o que resulta numa retração significativa dos provetes.

### 3.3 Caracterização de partículas

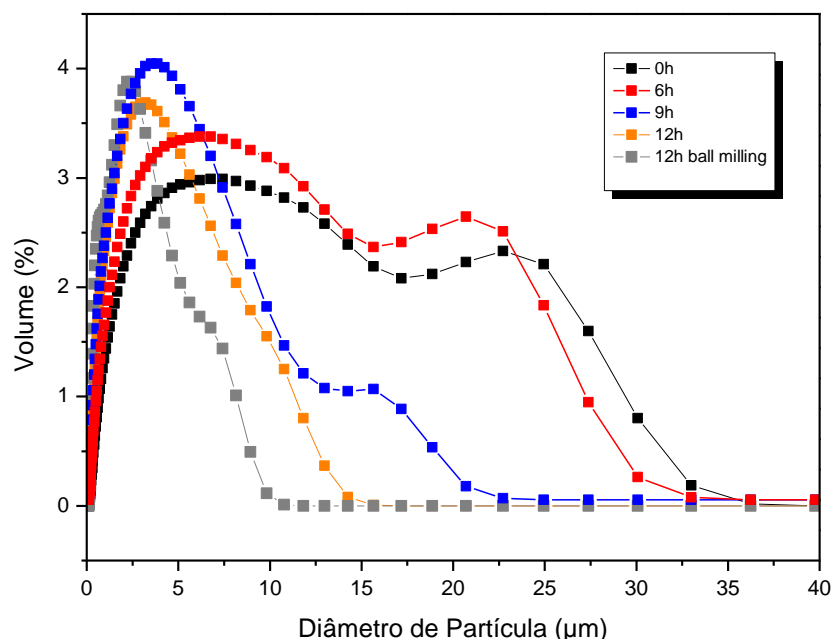
A análise da distribuição do tamanho de partícula dos pós de porcelana a utilizar tem um papel importante para garantir as propriedades desejadas às pastas com o intuito de melhorar a reologia, compactação, microestrutura e consequentemente propriedades finais do produto obtido.

A suspensão original da Costa Verde, tinha uma concentração de sólidos de 44 wt%, resultado obtido pela diferença de peso entre a barbotina e do material resultante da sua secagem.

A análise granulométrica por Coulter foi sempre feita na presença de dispersantes para minimizar o efeito de aglomeração. Todavia, quando as partículas são demasiado finas e por isso, mais reativas, têm tendência a aglomerar, por ação das forças de Van der Waals. De modo a superar as forças de atração que as partículas têm num meio líquido, é necessário utilizar um dispersante que induza forças de repulsão que superem as anteriores mencionadas. O dispersante, que cria cargas elétricas nas partículas, impede a sua aglomeração, individualizando as partículas, tornando a suspensão mais estável e dispersa [50].

Também por ação da moagem, com a energia inerente ao processo é possível desaglomerar algumas partículas e separá-las tornando a suspensão mais homogênea.

A Fig. 37 apresenta a evolução da distribuição granulométrica dos pós de porcelana mediante as moagens efetuadas



*Fig. 37- Distribuição Granulométrica dos pós de porcelana originais e moídos*

As curvas do gráfico apresentado indicam o volume (em %) de cada diâmetro de partícula que têm na suspensão. As curvas de menor tempo de moagem são mais alargadas e com uma média de diâmetro de partículas em torno de 15 µm. Aumentando o tempo de moagem, as partículas são reduzidas no seu tamanho, obtendo-se uma distribuição menos alargada e centrada num tamanho menor do que 5 µm.

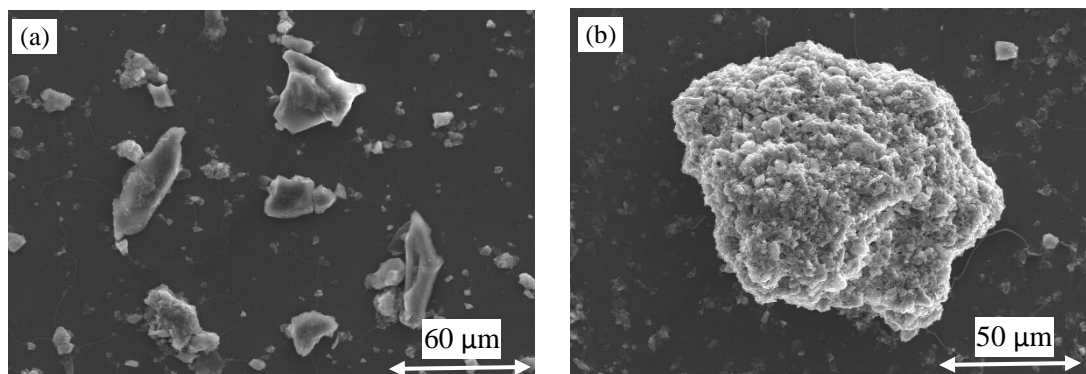
É visível que os pós provenientes da pasta H2 possuem partículas de maiores dimensões que os moídos posteriormente, como seria de esperar. Sem qualquer moagem associada, a distribuição granulométrica é alargada, sendo que a maior quantidade de tamanhos de partícula são 8 e 22 µm, com um tamanho máximo de partícula de 37 µm.

Com uma moagem de 6 h, em jarros de porcelana, as alterações não foram significativas. Aumentando o tempo para 9 h de moagem, a distribuição de tamanho de partícula passa a ser mais centrada em 5  $\mu\text{m}$ , contendo ainda alguma quantidade de partículas de maior tamanho (entre 15 e 20  $\mu\text{m}$ ). Ainda nos jarros de porcelana, a moagem de 12 h tornou os pós mais finos com um tamanho máximo de partícula de 15  $\mu\text{m}$ .

No sentido de diminuir ainda mais o tamanho máximo de partícula dos pós de porcelana da Costa Verde, moeu-se por 12 h uma amostra, no ball milling, a 200 rpm e o tamanho máximo reduziu para 10  $\mu\text{m}$ .

É necessário obter uma distribuição granulométrica que tenha alguma diferença de tamanhos de partícula. Os espaços entre as partículas de maiores dimensões serão preenchidos pelas de menor tamanho, dando à peça uma melhor resistência em verde. Isto leva a que o processo de retração crie menos fissuras na peça e uma maior resistência em verde.

Para observar a morfologia das partículas fez-se uma análise de SEM da amostra H2. A Fig. 38(a) ilustra a forma das partículas, que como é visível é irregular, dado que os pós não são atomizados, bem como sustenta a variedade de tamanhos de partícula de elevada dimensão. Além disso, é visível a tendência destas partículas aglomerarem, como é visível na Fig. 38(b). Esta suspensão é livre de quaisquer aditivos e por isso este comportamento está de acordo com o previsto.



*Fig. 38- Micrografia dos pós de porcelana da H2- (a) Ampliação 500x; (b) Ampliação 600x (aglomerados)*

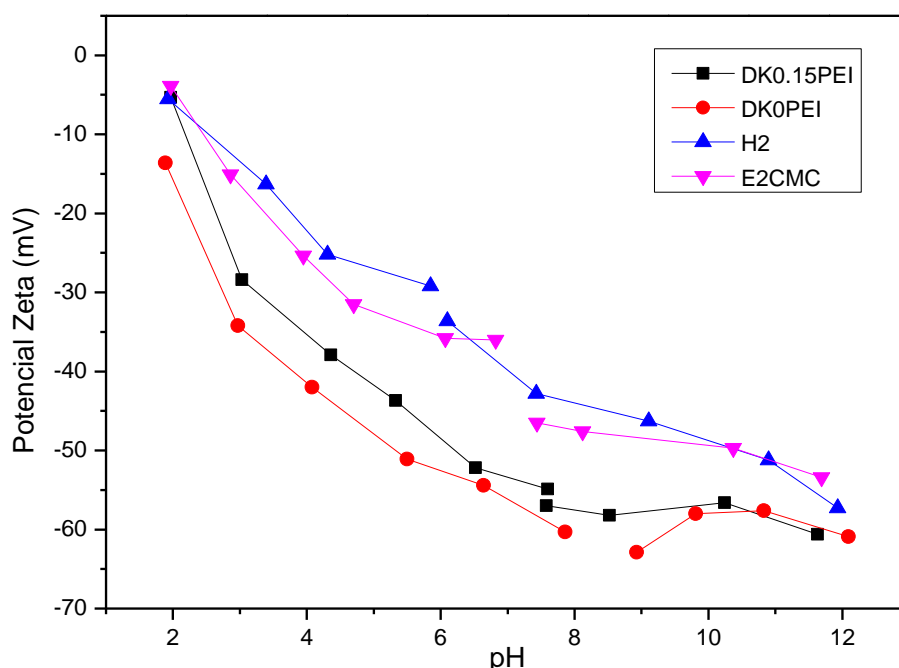
### 3.4 Caracterização Reológica

#### 3.4.1 Aditivos

Para a criação da pasta de porcelana para deposição robótica, é necessário o uso de desfloculantes que dispersem a suspensão e posteriormente acrescentar um plasticizante que torne a suspensão num gel.

Os desfloculantes utilizados foram o Dolapix e KV, e os plasticizantes, o PEI e o CMC.

Para perceber a influência destes aditivos, realizou-se um ensaio de potencial zeta. O resultado encontra-se na Fig. 39



*Fig. 39- Potencial Zeta das suspensões formuladas*

O gráfico apresenta a variação do potencial zeta das partículas numa suspensão em função do pH da mesma por adição de ácidos ou bases.

Com o aumento do pH, todos os valores de potencial zeta, em módulo, tendem a aumentar. Todos os valores obtidos de potencial zeta são negativos.

A suspensão que tem valores mais próximos de zero é a amostra sem quaisquer aditivos (H2), seguida da amostra com CMC (E2CMC); com desfloculantes e PEI (DK 0.15PEI), e por fim, a que tem maiores valores, em módulo, a pasta com desfloculantes (DK0PEI).

Analisando estes resultados, sabe-se que a pasta mais estável é a que contém os defloculantes Dolapix e KV dado que o valor absoluto de potencial zeta é o mais alto alcançado, o que refere que há uma maior repulsão entre as partículas. Acrescentando PEI a esta suspensão, é visível que o seu valor absoluto de potencial zeta diminui ligeiramente, o que indica que mesmo que torne a suspensão mais viscosa, a sua estabilidade é pouco alterada, dado que os seus valores de potencial zeta são pouco alterados. A amostra menos estável é a correspondente à pasta virgem sem quaisquer aditivos. Era esperado que isto acontecesse, pois por não ter nenhum dispersante/estabilizante adicionado, as partículas tendem a aglomerar.

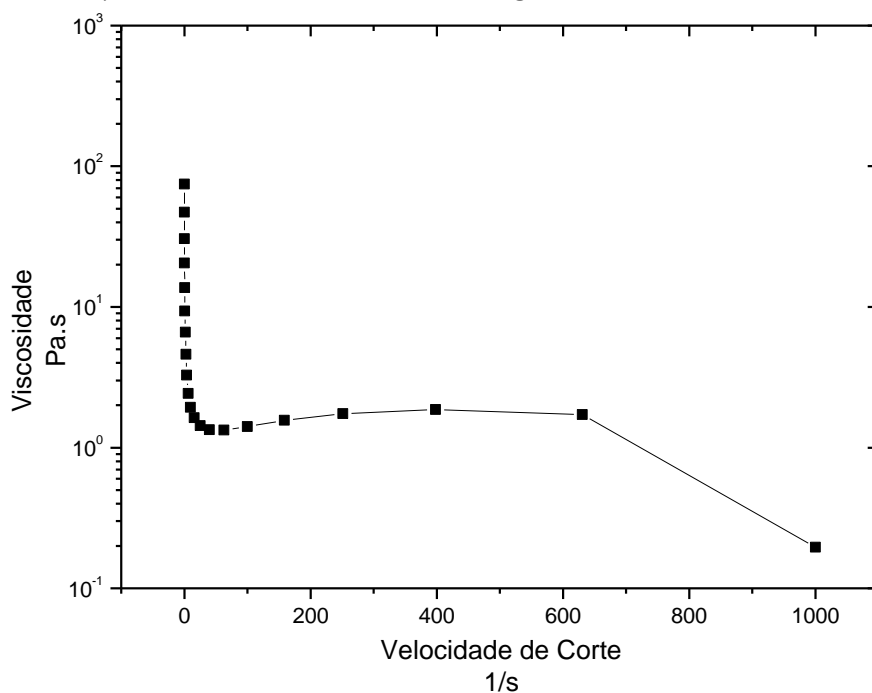
O CMC e etanol adicionados a uma pasta virgem tornam a amostra mais estável e dispersa e por isso aumentam ligeiramente os seus valores de potencial zeta, em módulo. Contudo, comparando as duas pastas com os dois aditivos, PEI e CMC, a amostra DK0.15PEI demonstra melhores resultados de estabilidade da suspensão.



### 3.4.2 Reometria

A forma mais utilizada para avaliar a viabilidade da suspensão para processamento por robocasting é garantir que além de reduzido tamanho de partícula, tem uma reologia adequada avaliada por reometria (viscosidade, módulo de armazenamento e ponto de tensão de cedência altos).

A barbotina H2 sem quaisquer alterações foi sujeita a um teste de viscosimetria para avaliar o seu comportamento, demonstrado na Fig. 40



*Fig. 40- Teste de Viscosimetria da pasta H2*

O gráfico apresenta a curva de viscosidade vs velocidade de corte.

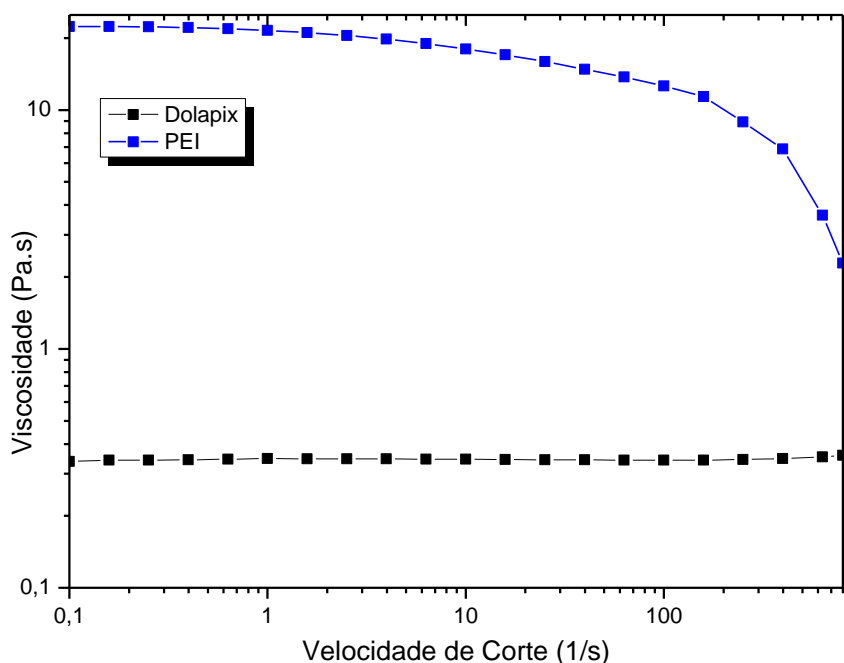
Pela sua análise, é possível verificar que a viscosidade diminui acentuadamente assim que a taxa de corte aumenta ligeiramente até cerca de  $40 \text{ s}^{-1}$ . Este comportamento (diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de deformação) é característico de suspensões reo-fluidificantes, o que sugere uma gradual rutura da estrutura da mesma. Aumentando a velocidade de corte, as partículas formam uma estrutura ordenada na direção do fluxo e por isso, a sua viscosidade desce. A partir dos  $40 \text{ s}^{-1}$  a suspensão comporta-se de forma diferente. A distribuição granulométrica, sendo alargada e com partículas de grandes dimensões, como demonstrado na Fig. 37, pode ser um dos motivos pelo qual isto acontece. Estas suspensões tornam-se desfavoráveis ao fluxo e pela ação da aglomeração das partículas, a viscosidade aumenta até cerca de  $650 \text{ s}^{-1}$ . A partir dessa velocidade de corte há novamente uma descida acentuada da viscosidade devido a uma grande taxa de deformação associada.

Para avaliar o comportamento reológico isolado dos aditivos a utilizar na pasta, fez-se um teste de reometria ao desfloculante Dolapix e ao plasticizante PEI.

O desfloculante KV1960 por ser demasiado fluído, não possibilitou o estudo do seu comportamento individual, dado que as medições não estabilizaram no reómetro utilizado.

Sendo o CMC um aditivo sobre a forma de pó, a medição da sua viscosidade (sem diluição) foi também impossibilitada. Mesmo criando uma suspensão muito diluída, as medições de viscosidade desta não eram possíveis de determinar no equipamento utilizado.

O comportamento dos aditivos está demonstrado na Fig. 41.



*Fig. 41- Comportamento reológico (viscosimetria) dos aditivos Dolapix e PEI*

Novamente, o gráfico demonstra o comportamento das amostras relativamente à sua viscosidade em função da velocidade de corte que lhes é aplicada.

Para se entender o comportamento destes aditivos entre as velocidades de corte estacionária até  $100 \text{ s}^{-1}$ , logaritimizou-se também o eixo do x (velocidade de corte).

A viscosidade do PEI é estável até uma velocidade de corte próxima de  $100 \text{ s}^{-1}$ . A partir desse valor, diminui conforme se aumenta a velocidade de corte, mas tendo sempre um valor superior a qualquer um atingido com o desfloculante Dolapix. Neste último caso, a viscosidade mantém-se mais ou menos constante durante toda a gama de velocidade de cortes aplicada. Sendo assim, a viscosidade deste desfloculante não depende da taxa de deformação que lhe é aplicada.

Inicialmente testou-se uma suspensão com 65 wt% sólidos e determinou-se a quantidade ótima de desfloculante para a mesma. No entanto, aquando a adição de pequenas quantidades de um dos aditivos, PEI, criavam-se aglomerados visíveis na pasta,

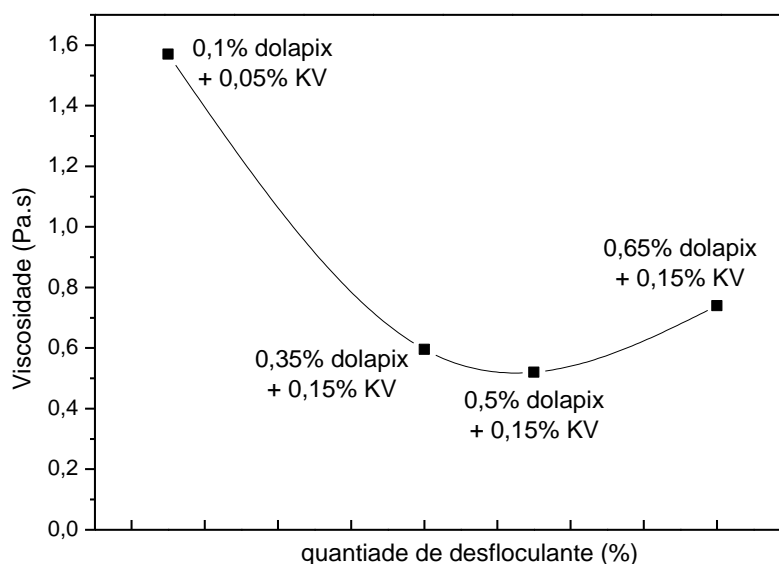
impossibilitando a homogeneidade da mesma. Além disso, as medições desta amostra no reómetro, não foram reproduzíveis, pelo facto da suspensão não atingir um ponto de equilíbrio nas diferentes velocidades de corte aplicadas.

Sendo assim, baixou-se a concentração de sólidos inicial até se obter uma suspensão homogénea. Chegou-se a uma quantidade de sólidos de 62,5 wt%.

Estas pastas continham diferentes quantidades de desfloculantes.

Na Fig. 42 apresenta-se o gráfico que traduz o comportamento reológico das pastas, a uma velocidade de corte de  $100\text{ s}^{-1}$ , que é aproximadamente o valor associado à solicitação causada por deposição robótica, RC.

Este gráfico foi obtido através de vários ensaios de viscosimetria em diferentes pastas, no reómetro. Cada ponto assinalado no gráfico corresponde a uma pasta com 62,5 wt% de sólidos e a quantidade referida de desfloculante. Estas quantidades em estudo foram propostas ao longo do trabalho.



*Fig. 42- Curva de desflocação das pastas com 62,5 wt% de sólidos inicial*

O gráfico apresentado trata-se de uma curva de desflocação, demonstrando a viscosidade em função da quantidade de desfloculante adicionado.

Analisando a Fig. 42 é visível que à medida que se aumenta a quantidade de desfloculante a viscosidade diminui até um ponto mínimo e depois volta a aumentar. No ponto mínimo, a suspensão encontra-se completamente desfloclada. Esta característica é fundamental para criar uma suspensão inicial homogénea, com as partículas igualmente distribuídas. Como consequência disso, a viscosidade diminui. Ultrapassando essa quantidade de desfloculante, a suspensão volta a flocular e por isso, a viscosidade sobe.

O menor valor de viscosidade é atingido com 0,5 wt% de dolapix e 0,15 wt% de KV e imediatamente antes com 0,35 wt% e 0,15 wt% de dolapix e KV1094 respetivamente.

As duas combinações as testadas neste trabalho foram as referidas anteriormente, pelo facto de serem muito próximas às formulações já existentes na *Costa Verde*.

Como é mencionado em 1.5.3 e 1.5.4, uma das etapas da preparação de pastas para a técnica de RC é a desfloculação total da suspensão. Posteriormente, é acrescentado um plasticizante que aja como espessante, aumentando a sua viscosidade e módulo de armazenamento ( $G'$ ).

Obtendo-se a suspensão desfloculada, passou-se à experimentação do primeiro aditivo floculante: PEI.

Criaram-se três pastas com 62 wt% de sólidos. Cada uma destas com 0,15 wt% KV e 0,5 wt% dolapix. Acrescentaram-se ainda diferentes quantidades de floculante.

Avaliou-se o comportamento destas pastas por teste de viscosimetria apresentado na Fig. 43.

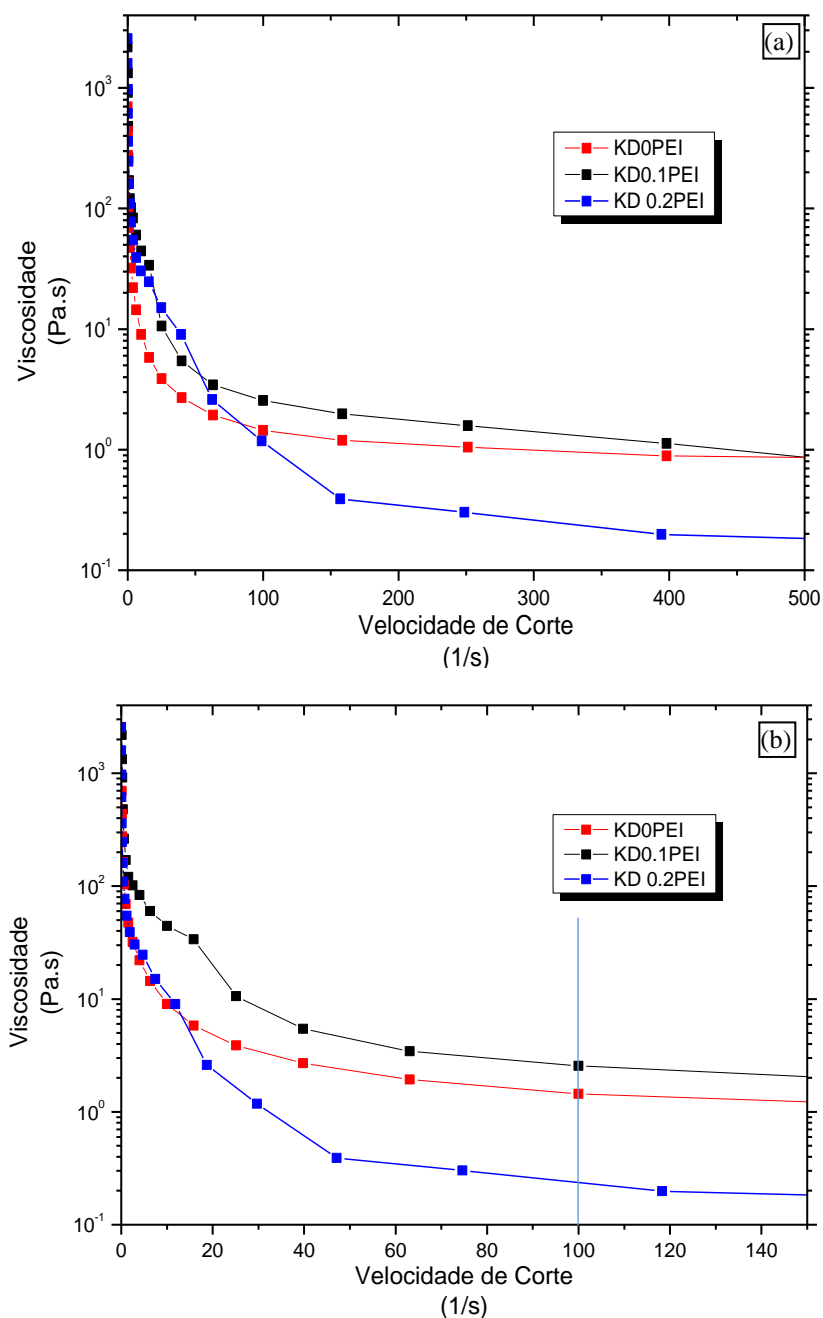


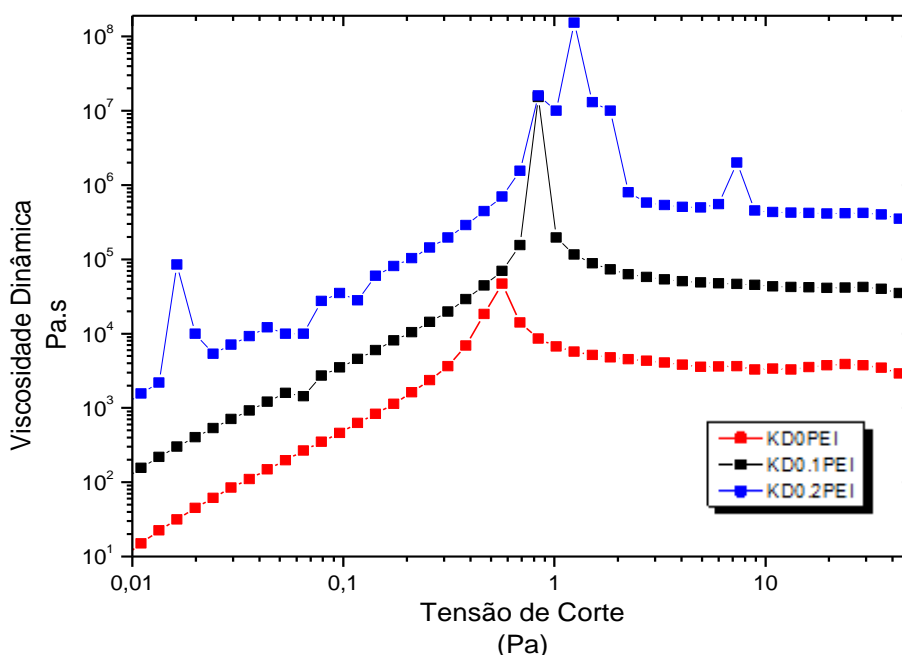
Fig. 43- Teste de Viscosimetria das pastas com PEI (a) até uma velocidade de corte de  $500 s^{-1}$ , (b) até uma velocidade de corte de  $150 s^{-1}$

De acordo com o gráfico da figura apresentada (viscosidade em função da velocidade de corte), a viscosidade decresce com o aumento da velocidade de corte nas três pastas testadas (refluidificante), atingindo um equilíbrio, posteriormente. A pasta com a maior quantidade de PEI (KD0.2PEI) tem uma viscosidade mais alta no estado estacionário e a pasta sem PEI (KD0PEI) tem a viscosidade mais baixa para uma velocidade de corte nula. Para taxas mais elevadas, a sua viscosidade é mais alta. Para velocidades de corte altas, como mostra a Fig 43(a) a pasta com a maior viscosidade é KD0.1PEI e, por outro lado, a a KD0.2PEI é a que tem menor viscosidade.

Sendo que o intervalo de trabalho se situa a cerca de  $100 \text{ s}^{-1}$ , diminuiu-se a escala para compreender o comportamento das pastas (Fig.43 (b)) a baixas velocidades de corte. Por ordem crescente, no sentido do aumento de viscosidade, para velocidades de corte a  $100 \text{ s}^{-1}$  estão as pastas KD0.2PEI, KD0PEI e KD0.1PEI, tornando-se a pasta com 0,1 wt% de PEI a mais viável, segundo estes resultados. Isto indica também que uma quantidade de 0,2 wt% de aditivo é em excesso, causando o comportamento inverso pretendido (aumento da viscosidade).

Para obter informações sobre a tensão de cedência de cada pasta, fizeram-se ensaios de Tensão de Cedência no reómetro.

Os resultados relativos a este teste apresentam-se na Fig. 44.



*Fig. 44- Ensaio de determinação do ponto de tensão de cedência das pastas com PEI*

O gráfico apresentado mostra o comportamento das pastas relativamente à sua viscosidade dinâmica em função da tensão de corte que lhes é aplicada.

Analisando a Fig. 44, extrapola-se que a viscosidade dinâmica, de um modo geral, aumenta até um determinado valor de tensão de corte, apresentando um pico. Depois disso, decresce rapidamente e estabiliza até ao final do ensaio. Os picos de viscosidade dinâmica são mais altos e com uma tensão de corte associada também maior, conforme se aumenta a quantidade de PEI.

A pasta com maior quantidade de PEI apresenta uma curva irregular, o que indica que o seu comportamento não é o indicado/característico duma pasta destinada a deposição por RC.

Neste gráfico, o mais importante a retirar é o valor de tensão de corte associado ao pico de viscosidade dinâmica. Este dado indica-nos o ponto de tensão de cedência da pasta.

Em reologia, isto traduz-se pela tensão de deformação (*Shear Stress*) mínima que tem de se aplicar à amostra para que ela escoe. Com qualquer valor inferior a este, a amostra nunca vai escoar, daí o efeito do aumento da viscosidade que se observa na curva.

O resultado mais satisfatório é relativo à pasta com 0,5 wt% dolapix, 0,15 wt% KV1 e 0,1 wt% de PEI (com comportamento regular), sendo que o seu valor é de cerca de 1 Pa. Isto quer dizer que à medida que a tensão de corte aumenta, também a viscosidade dinâmica da amostra aumenta, ou seja, há uma maior resistência a esta fluir, atingindo um pico de  $10^7$  Pa.s. Atingindo o valor de tensão de cedência, a viscosidade diminui, estabilizando posteriormente.

Para uma deposição robótica, a pasta tem de conter também um módulo de armazenamento elevado,  $G'$ , para que durante a deposição, cada camada consiga suportar a ação do peso das camadas seguintes. A componente elástica, assim, é caracterizada pela magnitude da tensão armazenada no material, como sendo  $G'$ . Por esse motivo efetuaram-se os ensaios oscilatórios que dependem da frequência de oscilação, a concentração de sólidos e aditivos, a temperatura do ensaio e taxa de deformação. Os resultados deste teste estão apresentados na Fig. 45.

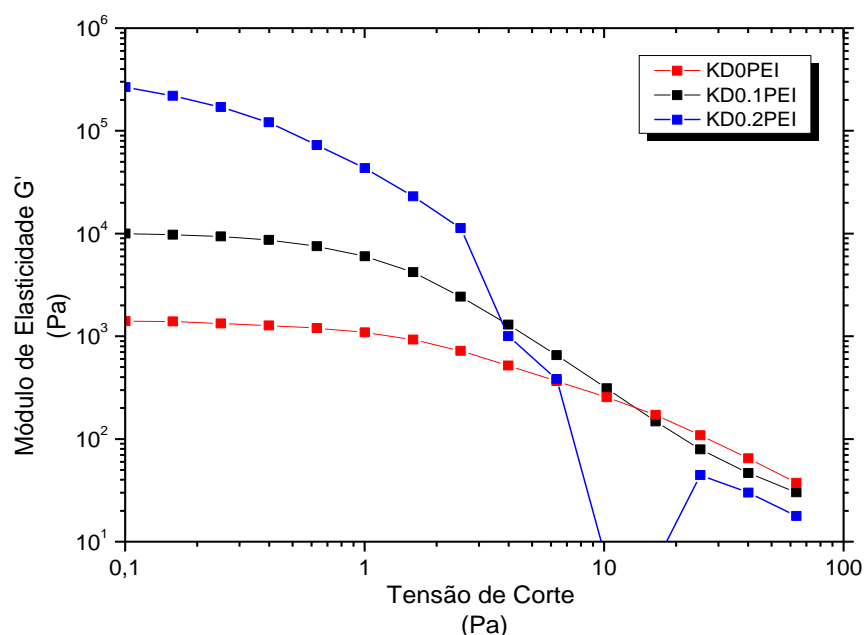


Fig. 45- Módulo de armazenamento ( $G'$ ) das pastas de porcelana com PEI

O gráfico mostra os valores do módulo de armazenamento,  $G'$ , de cada pasta em função da tensão de corte aplicada.

De um modo geral, o módulo elástico das pastas tem uma região mais ou menos constante (zona de viscoelasticidade linear) e a partir de um certo valor de tensão de corte (aproximadamente 4 Pa) decresce rapidamente.

O  $G'$  é mais elevado para pastas com maiores concentrações de PEI. No entanto, novamente, é possível extrapolar que a pasta com 0,2 wt% de aditivo (KD0.2PEI) tem um comportamento irregular.

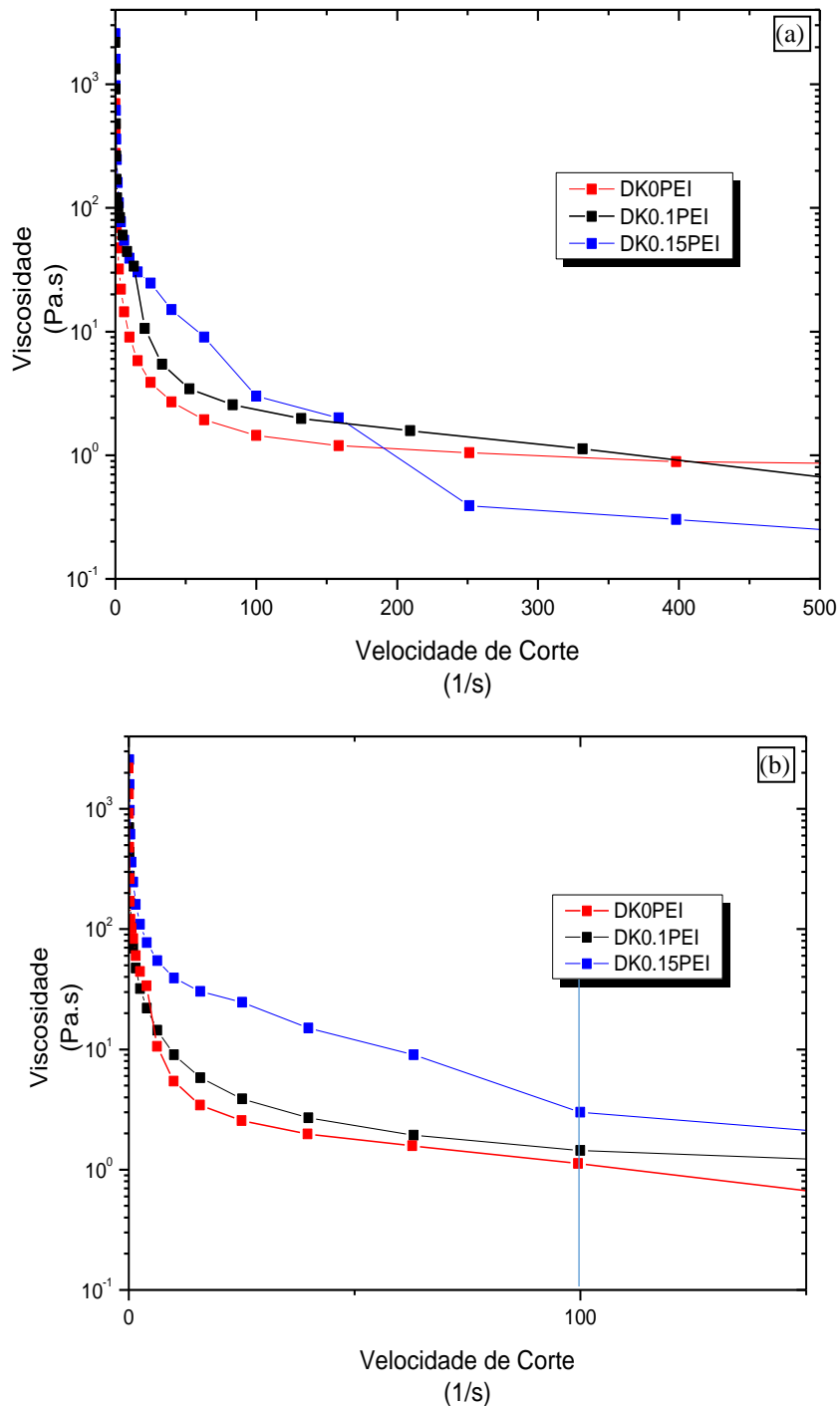
A viscoelasticidade linear dá-se a tensões de corte baixas. O  $G'$  decresce rapidamente quando a rede da suspensão começa a ser perturbada.

De referir que uma pasta com menor quantidade de aditivo irá ter um  $G'$  mais baixo, mesmo para tensões de corte mais baixas. À medida que se adiciona PEI, os valores de módulos de armazenamento são mais altos, para tensões de corte baixas. Isto indica que uma pasta apenas com desfloculante não tem a consistência/resistência necessária e por isso, as propriedades de fluxo de suspensão fracas. O PEI atua como gelificante, aumentando a rigidez da rede [35], como sustentam os resultados reológicos.

Como os resultados destas pastas não foram suficientemente satisfatórios, tentou-se uma formulação diferente de uma nova pasta. Diminuiu-se ligeiramente a quantidade de desfloculante, que como é visível no gráfico da Fig. 42, não ultrapassa o limite de dispersante viável na suspensão e situa-se logo antes do ponto máximo de desfloculação. Formularam-se pastas com 62,5 wt% de sólidos, 0,35 wt% de Dolapix, 0,15 wt% KV e diferentes quantidades de PEI.

Com os testes no reómetro, obtiveram-se os resultados apresentados na Fig.46, tal como para as pastas anteriormente apresentadas.





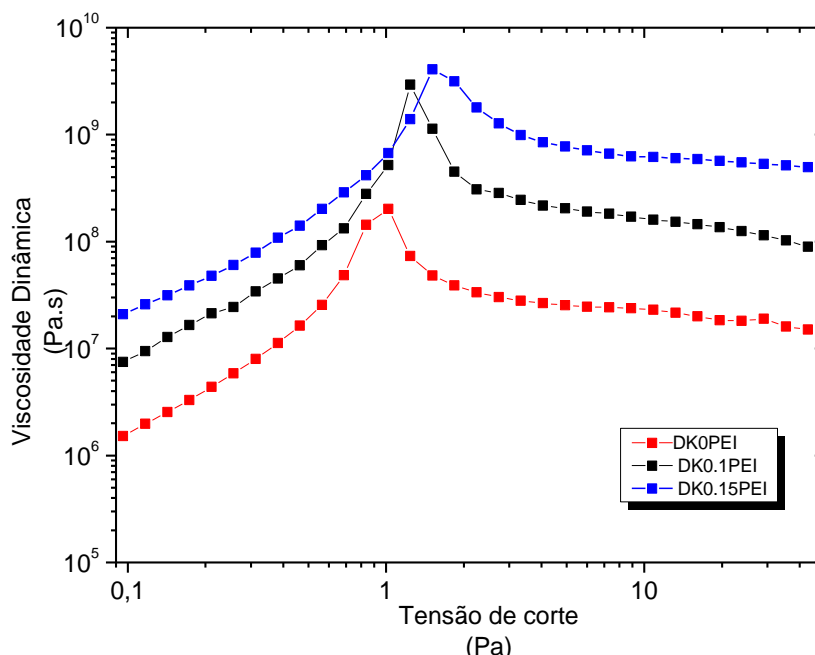
*Fig. 46- Teste de viscosimetria das pastas com 62,5 wt% sólidos inicial (a) até uma velocidade de corte de 500  $s^{-1}$ , (b) até uma velocidade de corte de 150  $s^{-1}$*

O gráfico é semelhante ao apresentado (Fig.43). Do mesmo modo, todas as pastas têm uma diminuição de viscosidade com o aumento da velocidade de corte. A suspensão com maior quantidade de PEI (DK0.15PEI) atinge valores de viscosidades mais altos desde o estado estacionário (e/ou quase repouso) até uma velocidade de corte de 200  $s^{-1}$ , seguindo-se a pasta DK0.1PEI e DK0PEI

Para velocidades acima de 200  $s^{-1}$ , como apresenta a Fig.46 (a), a pasta com maior quantidade de aditivo, DK0.15PEI apresenta uma viscosidade mais baixa do que as pastas

DKOPEI e DK0.1PEI. No entanto, observando o gráfico da Fig.46 (b) é visível que a pasta com a maior quantidade de PEI apresenta sempre uma viscosidade superior às outras em todo o intervalo contemplado. Este resultado está de acordo com o que foi apresentado anteriormente, reforçando que este aditivo é indicado para velocidades de corte associadas baixas e na zona de trabalho (aproximadamente  $100 \text{ s}^{-1}$  tem uma viscosidade mais elevada que as outras pastas)

Avaliando o gráfico de Viscosidade Dinâmica em função da Tensão de Cedência da Fig. 47, obtemos informação sobre o valor de tensão de cedência de cada pasta.



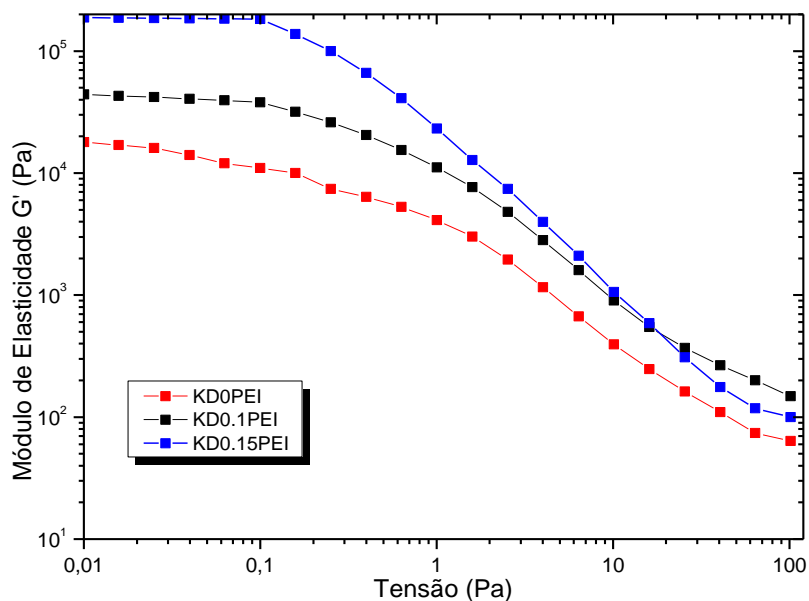
*Fig. 47- Determinação do ponto de tensão de cedência das pastas com 62,5 wt% sólidos inicial, 0.5 wt% desfloculantes e diferentes quantidades de PEI*

Todas as pastas, com o aumento da tensão de corte têm valores de viscosidade crescentes até um ponto máximo. Depois disto a viscosidade decresce atingindo um equilíbrio.

É visível que a pasta que contém mais PEI (DK0.15PEI) tem um ponto de tensão de cedência ligeiramente mais tardio (e com uma viscosidade mais alta) que a pasta DK0.1PEI por sua vez tem um pico mais elevado que a pasta sem aditivo, DK0PEI.

Comparando com as pastas anteriormente apresentadas, com maior quantidade de desfloculante (KDOPEI, KDO.1PEI e KDO.2PEI), as últimas pastas formuladas (DKOPEI, DK0.1PEI e DK0.15PEI), atingem valores mais satisfatórios.

O teste oscilatório, referente ao estudo do modulo  $G'$  apresenta-se no gráfico da Fig. 48.



*Fig. 48- Módulo de Armazenamento das pastas com 62.5 wt% sólidos inicial*

O gráfico apresentado traduz o  $G'$  das pastas em função da tensão aplicada.

Todas as curvas presentes no gráfico são regulares tendo um módulo  $G'$  elevado e estável para tensões baixas, havendo depois uma queda abrupta para valores mais altos. A pasta com 0,15 wt% de PEI (KD0.15PEI) tem um valor de módulo de elasticidade mais alto que as pastas com 0,1 e 0 wt% de aditivo (KD0.1PEI e KD0PEI respectivamente). Na zona de viscoelasticidade linear (antes da queda acentuada), a pasta que contém um valor de  $G'$  mais elevado é a KD0.15PEI seguindo-se as pastas KD0.1PEI e KD0PEI.

Comparando este gráfico com o da Fig. 45, o módulo de armazenamento  $G'$  atinge valores mais altos neste último caso de estudo, tendo em conta as duas pastas com PEI.

Comparando as pastas com PEI, com as duas formulações de desfloculantes, optou-se pela pasta com menor quantidade de desfloculantes (0,35 wt% dolapix e 0,15 wt% KV) e 0,15 wt% PEI (ao invés da pasta inicialmente completamente desfloculada), KD0.15PEI, por possuírem resultados maximizados mais satisfatórios (viscosidade, tensão de cedência e  $G'$ )

A Fig. 49 apresenta um gráfico de Tensão de corte em função da Velocidade de corte das últimas pastas testadas.

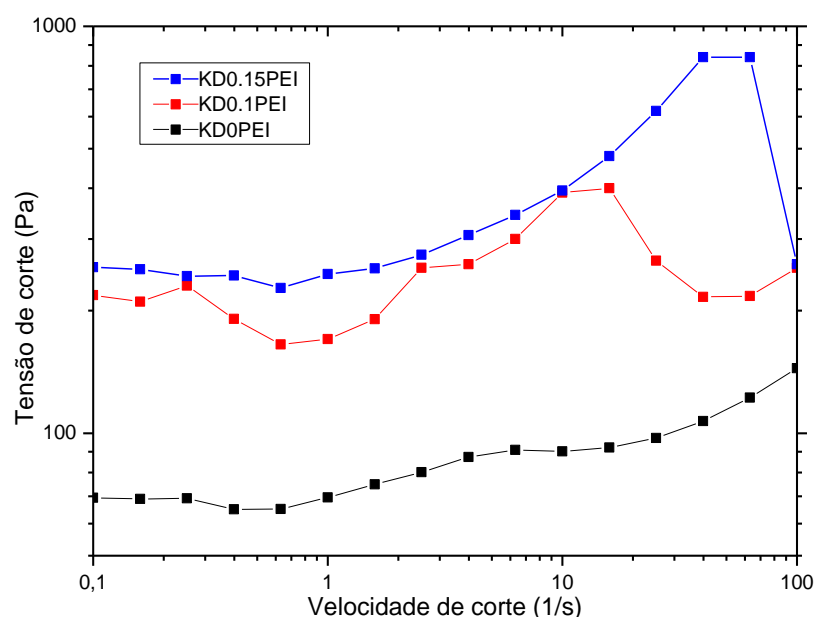


Fig. 49- Gráfico Tensão de corte em função da Velocidade de corte das pastas de porcelana com 62,5 wt% sólidos

O gráfico apresenta a tensão de corte em função da velocidade de corte em cada pasta testada com PEI.

A pasta com maior concentração de aditivo gelificante é aquela que atinge valores mais altos de tensão de corte, com a variação de velocidade de corte. Segue-se depois a pasta intermédia e a isenta deste aditivo.

Todos os sistemas apresentam um comportamento que se assemelha aos dos fluidos de Bingham, num gráfico tensão de corte x velocidade de corte, típicos de suspensões com um *binder* polimérico. [25]

A Tabela viii apresenta as características das pastas formuladas com PEI.

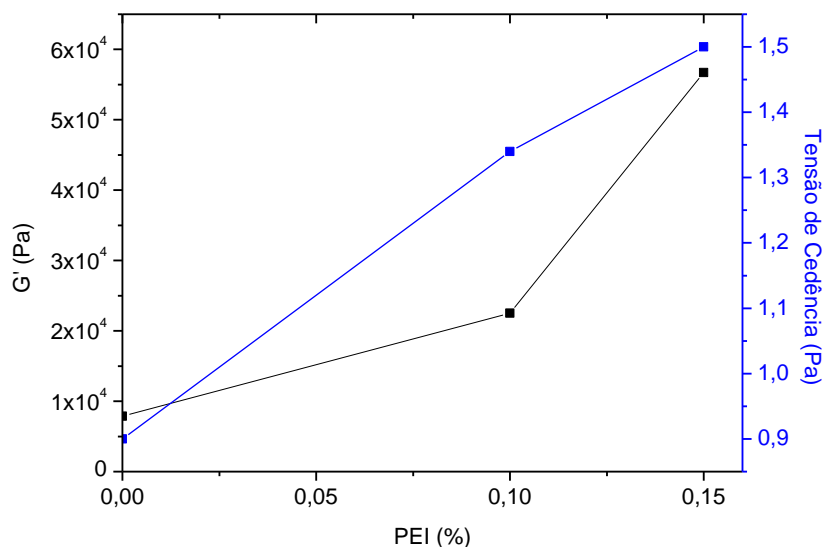
Tabela viii- Características das duas pastas de porcelana testadas

0,50 wt% Dolapix + 0,15 wt% KV			0,35 wt% Dolapix + 0,15 wt% KV		
Pasta	G' (Pa)	T.cedência (Pa)	Pasta	G' (Pa)	T.cedência (Pa)
DK0.0PEI	1796,70	0,57	KD0PEI	7870,00	0,90
DK0.1PEI	37750,00	0,84	KD0.1PEI	22533,33	1,34
DK0.2PEI	194025,00	0,24	KD0.15PEI	56700,00	1,50

Os valores de G', foram obtidos pela média dos 5 pontos na região de viscoelasticidade linear, imediatamente antes da sua queda abrupta.[35]

A pasta onde se obtém resultados mais satisfatórios é aquela que demonstra ser consistente, fluida o suficiente para atravessar a ponta de impressão, contendo uma viscoelasticidade linear elevada bem como o seu ponto de tensão de cedência, fazendo com que cada camada se mantenha, não cedendo e suportando o peso das camadas seguintes.

O gráfico da Fig. 50 sintetiza as informações referidas.



*Fig. 50- Efeito da quantidade de aditivo PEI no módulo de armazenamento  $G'$  e Tensão de Cedência das pastas com 62,5 wt% sólidos e 0,5 wt% desfloculantes.*

Por estes motivos chegou-se à conclusão que a pasta mais indicada a utilizar em deposição robótica, até então, seria com 0,35 wt% Dolapix, 0,15 wt% KV e 0,15 wt% PEI, sendo a percentagem de sólidos de 62,5 wt% (KD0.15PEI)

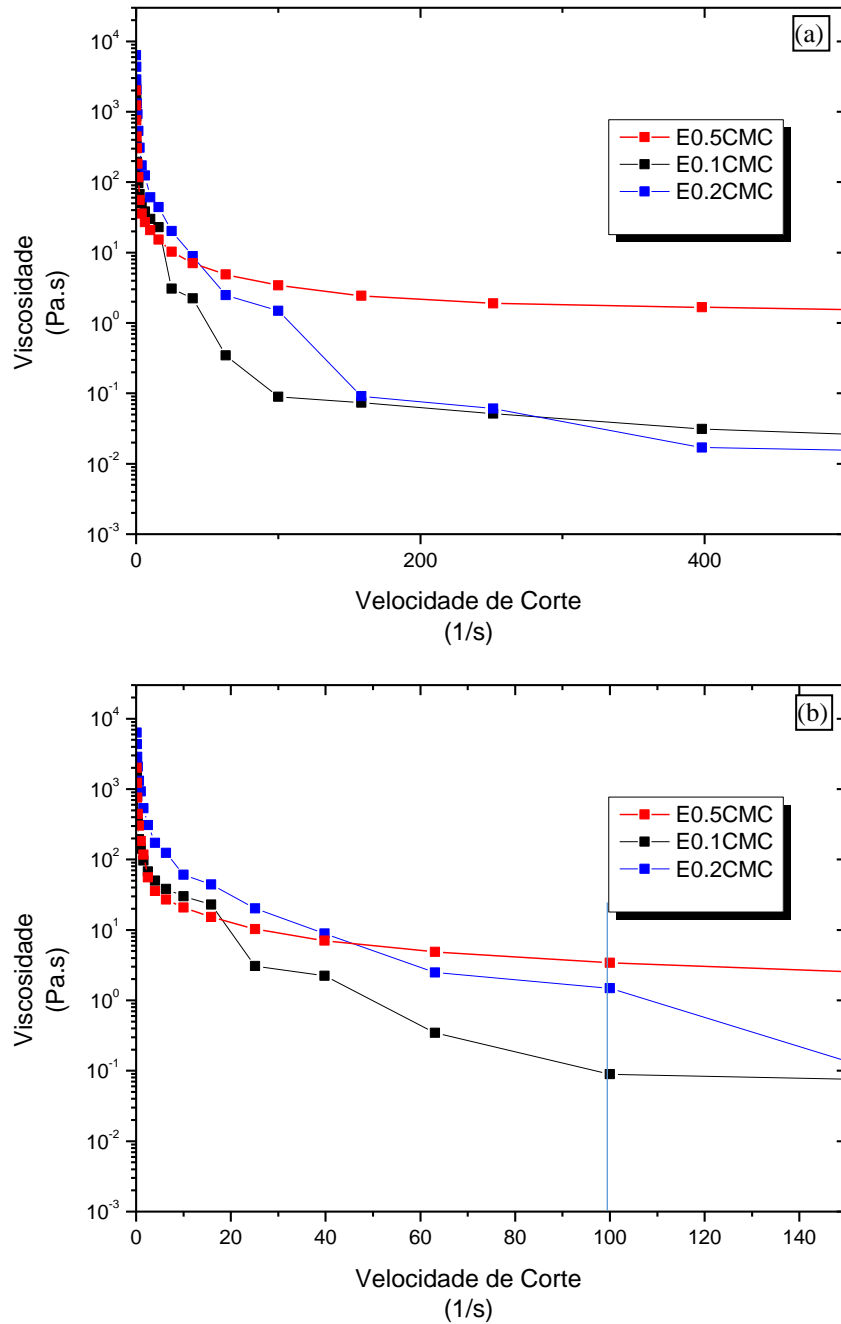
Em suma, esta pasta apresentando uma viscosidade elevada (na zona de velocidade de corte associada ao processamento por *robocasting*), tendo um ponto de tensão de cedência maximizado, e com um módulo de armazenamento alto (especialmente na zona de viscoelasticidade linear), demonstra resultados satisfatórios para uma deposição robótica [25].

É previsto que uma pasta com estas características seja fluída o suficiente para atravessar a ponta de impressão; depositada e posteriormente recupere de forma rápida as suas propriedades internas sem fissurar, fazendo com que a peça não seja abatida pelo peso das camadas seguintes.

Estudou-se o efeito de um outro aditivo que atua quer como binder, quer como dispersante, o CMC.

Para avaliar o seu efeito, fizeram-se os mesmos testes de reometria já anteriormente referidos com o estudo do PEI.

A Fig. 51 apresenta os resultados referentes ao teste de viscosimetria com uma pasta de 64 wt% sólidos, com 2 wt% etanol e diferentes quantidades de CMC.



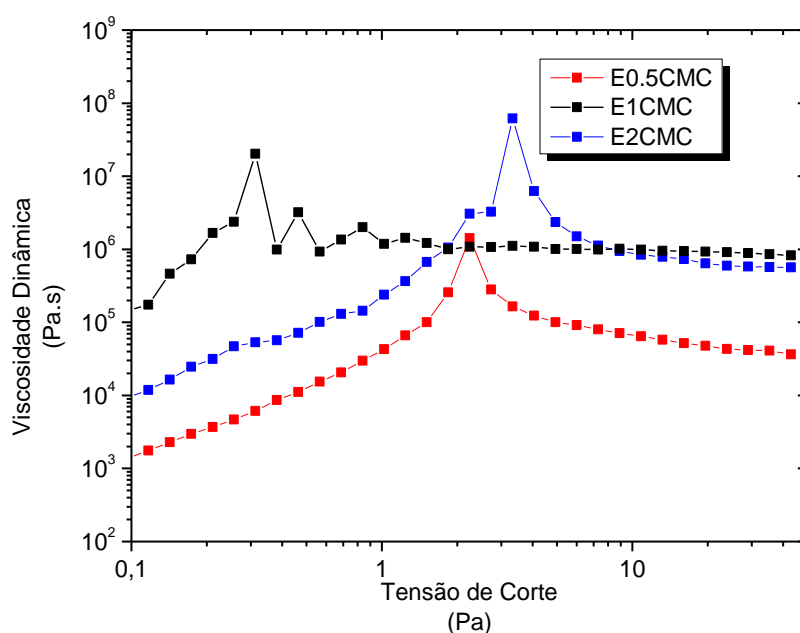
*Fig. 51- Viscosimetria das pastas de porcelana com 64 wt% de sólidos e CMC. (a) com uma velocidade de corte até  $500\text{ s}^{-1}$ , (b) com uma velocidade de corte até  $100\text{ s}^{-1}$ .*

O gráfico apresentado traduz o comportamento de viscosidade das pastas em função da velocidade de corte que lhes é aplicada.

Pela análise do gráfico, é notório que a viscosidade de todas as suspensões diminui com o aumento da velocidade de corte (reofluidificantes), como é visível na Fig.51 (a). Diminuindo a escala até à zona de trabalho (por robocasting- cerca de  $100\text{ s}^{-1}$ ), observa-se que a viscosidade mais alta, no estado estacionário ou de quase repouso, é obtida numa pasta com maior quantidade de CMC, com a pasta E2CMC (Fig. 51 (b)). No entanto, a pasta E0.5CMC tem uma viscosidade associada mais elevada, segundo-se da E2CMC e

depois, a menos viscosa E0.5CMC, assim que se aumenta a velocidade de corte. Tal pode sugerir que uma adição superior a 0,5 wt% de CMC promove floculação da suspensão. No entanto, pelo facto da pasta ser extremamente fluida, a sua rigidez é maior consoante o aumento de CMC (a uma concentração de sólidos fixa de 64 wt%), sendo que com a quantidade mínima utilizada, a sua consistência é muito baixa e a pasta “espalha”. Isto acontece pelas interações intermoleculares entre as longas cadeias de CMC e a superfície das partículas e também dessas cadeias com a água da suspensão. Estas respostas devem-se ao facto deste aditivo poder desempenhar várias funções nas suspensões como agente gelificante, espessante e dispersante[33].

O resultado dos testes de tensão de cedência apresenta-se na Fig. 52.



*Fig. 52- Determinação do ponto de tensão de cedência das pastas de porcelana com 64 wt% de sólidos e CMC.*

Novamente, o gráfico apresentado mostra a viscosidade dinâmica das pastas em função da tensão de corte aplicada.

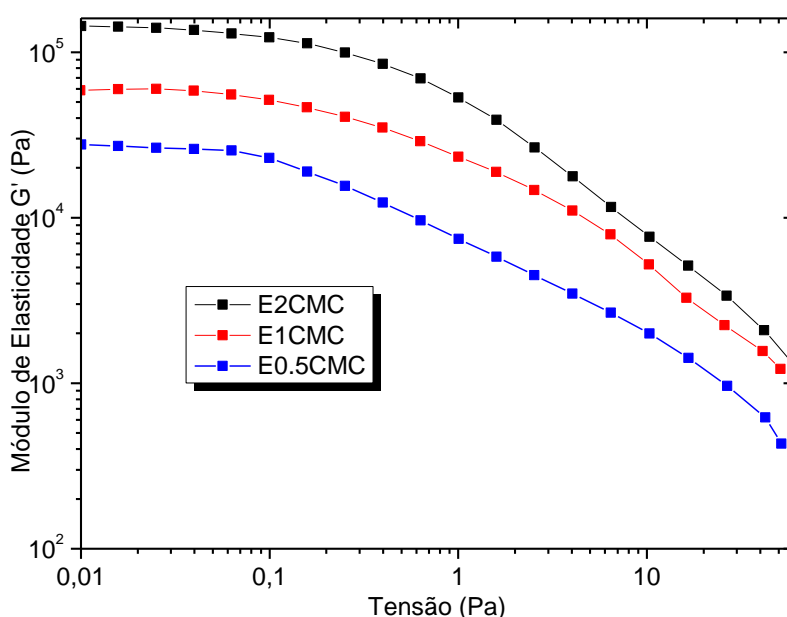
De um modo geral, a viscosidade aumenta com a tensão de corte até atingir um pico. Depois disso, a viscosidade diminui, e atinge um equilíbrio.

O pico de viscosidade mais alto é atingido com a pasta com maior quantidade de aditivo (E2CMC), sendo esta também a que apresenta uma tensão de cedência “mais tardia”. A pasta E1CMC tem um ponto de tensão de cedência a valores relativamente baixos de tensão de corte. Aliado ao resultado do teste de viscosidade, a pasta com 1 wt% de CMC tem uma viscosidade relativamente baixa. Por estes motivos, o CMC, neste caso, poderá estar a desempenhar um papel de dispersante e não de espessante, fazendo com que a viscosidade da pasta não aumente o desejado, e por isso não adquira a propriedade de gel.

O ponto de tensão de cedência mais “tardio” é obtido com 2 wt% de CMC.

Estes resultados demonstram, novamente, a capacidade do CMC de se comportar quer como dispersante, quer como gelificante. É visível também que uma pequena variação nas concentrações utilizadas, confere à pasta propriedades muito distintas: ora a quantidade adicionada de aditivo é insuficiente para este ser adsorvido; ora para maiores quantidades, resulta num recobrimento mais extenso da superfície das partículas podendo promover floculação e/ou aumento da viscosidade intrínseca, sugerindo alguma instabilidade.

O resultado do teste dinâmico efetuado nas pastas com CMC está apresentado na Fig. 53.



*Fig. 53- Módulo de Armazenamento das pastas de porcelana com 64 wt% de sólidos e CMC*

O gráfico apresenta a variação do módulo de elasticidade/armazenamento  $G'$  em função da tensão aplicada.

Da mesma forma que as pastas anteriores, para tensões baixas, o valor de  $G'$  é alto e relativamente constante (zona de viscoelasticidade linear). Aumentando a tensão e a partir de aproximadamente 0,2 Pa, existe uma queda abrupta de  $G'$ .

A junção do aditivo torna o módulo de armazenamento associado a cada pasta gradualmente mais alto. Os valores mais altos de  $G'$  são atingidos com a pasta de 2 wt%, depois de 1 wt% e por fim com 0,5 wt%.

A Fig. 54 refere-se a um gráfico Tensão de Corte vs Velocidade de Corte das amostras com CMC.



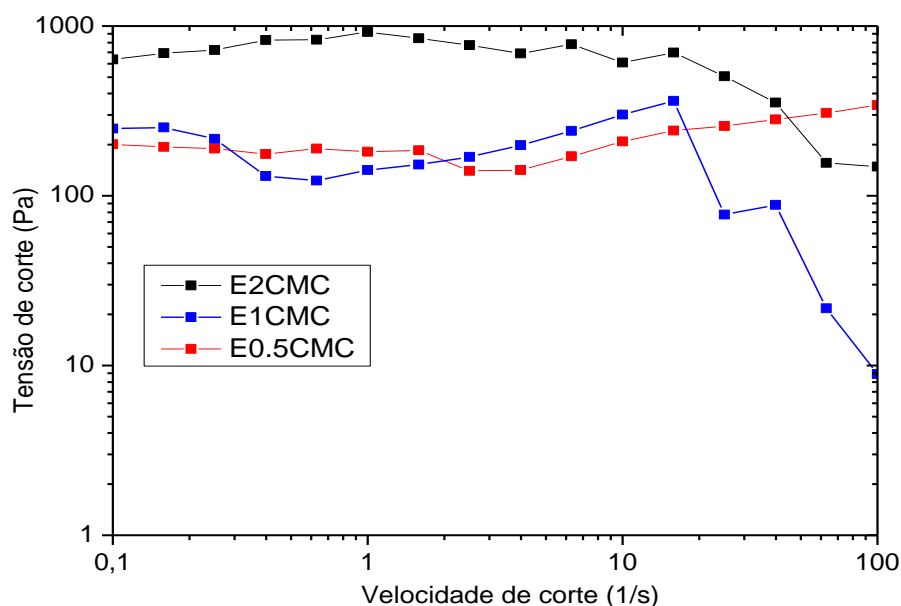


Fig. 54- Gráfico Tensão de corte em função da velocidade de corte das pastas de porcelana com 64 wt% de sólidos e CMC

O gráfico apresentado refere-se ao comportamento das pastas com CMC relativamente à sua tensão de corte em função da velocidade de corte.

A curva associada à pasta E1CMC é irregular, tendo uma queda abrupta de tensão de corte associada para velocidades de corte acima de  $10 \text{ s}^{-1}$ . A amostra mais homogênea, ou seja, a que contém uma maior quantidade de CMC (2 wt%) é a que tem uma tensão de corte mais elevada para cada velocidade de corte aplicada.

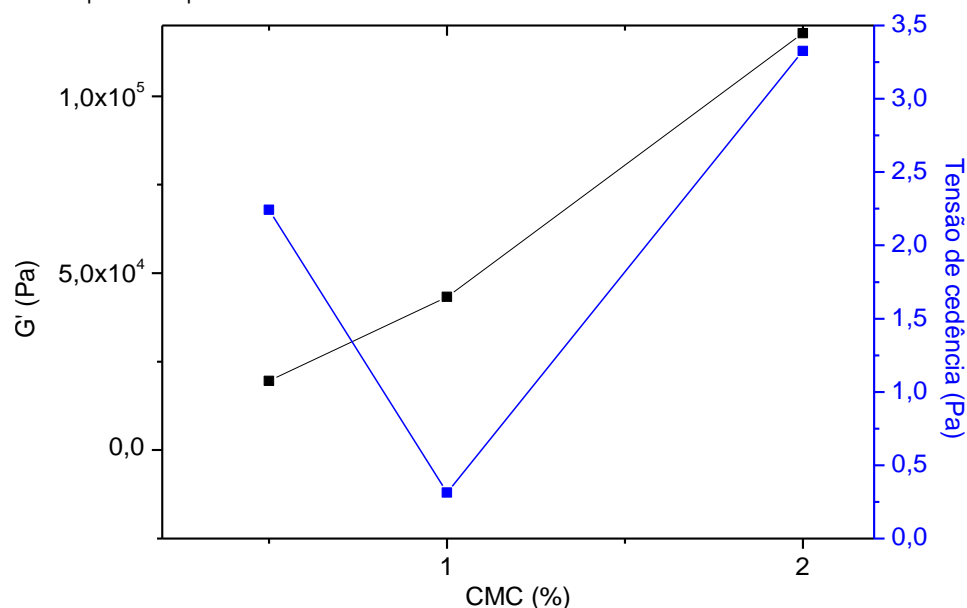
Em resumo, as características das pastas com CMC testadas apresentam-se na Tabela ix

**Tabela ix- Características das pastas de porcelana com CMC**

Pasta	G' (0,1-1) (Pa)	G'(0,01-0,1)(Pa)	T.cedência (Pa)
E0.5CMC	19506,70	26866,70	2,24
E1CMC	43342,50	58846,70	0,31
E2CMC	117800,00	426400,00	3,33

Apesar da pasta com 0,5 wt% de CMC atingir uma viscosidade mais elevada para velocidades de corte altas, a rigidez/consistência da pasta demonstrou-se baixa. Este fator aliado a um módulo elástico relativamente menor e ponto de tensão de cedência insuficiente, torna a pasta pouco viável para *robocasting*, pois para estes efeitos é necessário que após a deposição, a sua estrutura interna recupere rapidamente (tendo sido destruída pelas tensões dos cilindros e tensões de corte associadas à pressão necessária para transportar a pasta) e que seja capaz de suportar a ação do peso. Segue-se, pela ordem de ideias, a pasta com 1 wt% de CMC e com resultados mais satisfatórios, dentro da amostragem obtida, a pasta com 2 wt% do mesmo aditivo.

Pelos valores da Tabela ix construiu-se o gráfico da Fig. 55, semelhante aos gráficos construídos para as pastas com PEI.



*Fig. 55- Influência da quantidade de aditivo CMC no módulo de armazenamento  $G'$  e tensão de cedência das pastas com 64 wt% sólidos e 2 wt% etanol*

O gráfico demonstra os valores obtidos de  $G'$  e de Tensão de cedência em função da quantidade de aditivo CMC nas pastas com 64 wt% de sólidos.

A pasta que apresenta melhores resultados, dentro das testadas com CMC, para usar em robocasting é a que contém 64 wt% de sólidos, 2 wt% de etanol e 2 .wt% de CMC, E2CMC. É notório que com as pastas E0.5CMC e E1CMC obtêm-se resultados pouco satisfatórios tendo valores de tensão de cedência e módulo de armazenamento,  $G'$ , relativamente baixos.

Comparando os resultados de PEI e CMC, é de referir que os resultados obtidos são mais satisfatórios quando utilizado o primeiro aditivo. Primeiro, pelo facto do CMC gerar alguma instabilidade na suspensão e conduzir a resultados que têm uma variação considerável, por exemplo nos testes de tensão de cedência. Mesmo que o valor do ponto de tensão de cedência seja mais tardio para pastas com CMC do que para pastas com PEI, a sua variação de viscosidade é muito instável. Os resultados de  $G'$  são satisfatórios em ambas as pastas atingindo um módulo de armazenamento elevado nos dois casos com a maior concentração de aditivo estudada. Por outro lado, os custos apresentados do CMC (1.5.4) podem demonstrar-se mais elevados quando aplicado em produção em massa, na empresa. Soma-se ainda a necessidade do uso de etanol que pode obrigar a recorrer a normas de segurança.

### 3.5 Impressão

As duas pastas a testar para a deposição robótica por robocasting, foram as que apresentaram melhores resultados do ponto de vista reológico: DK0.15PEI e E2CMC

Começou-se por testar a pasta com DK0.15PEI no equipamento Fab@Home.

A deposição camada a camada nem sempre foi contínua, no primeiro equipamento, tendo algumas falhas como a demasiada pasta em determinados pontos e falta da mesma noutros. Isto resultou em provetes com geometria irregular, também por erros associados ao equipamento que não permite uma alteração no “caminho percorrido” pela cabeça de impressão para depositar a pasta. Como o enchimento da seringa que continha a pasta é feito à mão, a pasta colocada pode conter algumas bolhas de ar não removidas, o que provocou uma saída irregular da mesma pela ponta de impressão.

A escolha das pontas de impressão baseou-se no sucesso ou não de impressão. Ao usar pontas de menor diâmetro, a pressão utilizada (e não variável no equipamento utilizado) não foi suficiente e a deposição cessou. O limite do diâmetro da ponta foi de 0,8 mm.

Por estes motivos, foi necessário repetir a impressão de corpos com esta pasta num outro equipamento, *Delta Wasp*.

Neste caso, após os acertos de parâmetros de impressão, a deposição foi homogénea, resultando em provetes regulares duma pasta com PEI.

A impressão dos provetes com a pasta E2CMC foi realizada no último equipamento. Os parâmetros de impressão foram alterados, aumentando a pressão exercida, visto que a pasta fluiu com maior dificuldade. Esta pasta precisou de ser solicitada durante algum tempo até que a sua saída pela ponta de impressão fosse continua e homogénea. Após isto, a deposição procedeu-se, resultando em provetes com uma geometria mais ou menos regular. Esta pasta foi a que apresentou uma secagem mais rápida durante o processo de fabrico aditivo, o que pode causar uma pior aderência entre camadas. Após uma camada depositada, quando a seguinte foi colocada sobre a mesma, a aderência tornou-se dificultada, pelo facto da primeira já estar demasiado seca para poder unir. Isto levou a ligeiras fendas na peça, possivelmente pela utilização de etanol também na formulação da pasta.

A secagem dos provetes foi feita inicialmente num ambiente húmido, e só depois à atmosfera ambiente para garantir que este processo era cuidadoso.

Na Fig. 56 apresenta-se o diagrama de Bourry, ilustrativo do processo de secagem de materiais cerâmicos.

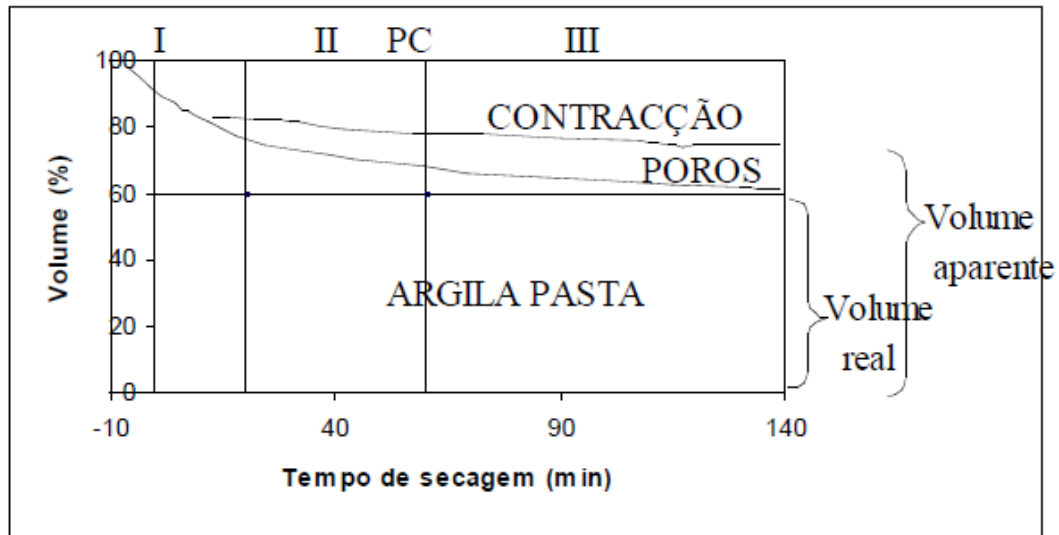


Fig.56- Diagrama de Bourry

Inicialmente há uma diminuição do volume da pasta sendo que nesta fase não há entrada de ar na mesma, correspondendo à região I da Fig. 56. Esta etapa é onde a secagem deve ser mais morosa e com a humidade controlada, devido à forte contração da peça que pode originar fissuras. Seguidamente continua a sair água da pasta de uma forma não proporcional à contração e há entrada de ar. O ponto crítico (PC) traduz o momento em que a contração termina devido às partículas se terem encostado umas às outras. O PC define o fim da região II. Na última região, o volume de H<sub>2</sub>O eliminada é igual ao volume dos poros existentes.

### 3.6. Caracterização dos Corpos Impressos

#### Impressão- Equipamento Fab@Home

Na Fig. 57 estão apresentados os provetes resultantes da primeira impressão após a sua cozedura

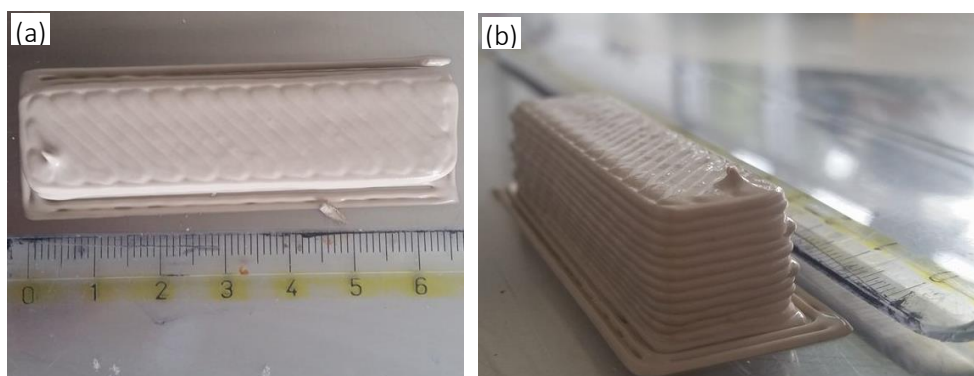


Fig. 57- Provetes de porcelana provenientes da pasta DK0.15PEI impressos no equipamento da Fab@Home. Impressão feita com pontas de diâmetro

Como é ilustrado, os provetes construídos na primeira impressão apresentaram defeitos relacionados com os erros do equipamento bem como o facto do enchimento da seringa ser rudimentar (feito à mão, com uma remoção das bolhas de ar existentes feito de forma ineficaz, por ligeiros *taps* na seringa)

#### Impressão- Equipamento Delta Wasp

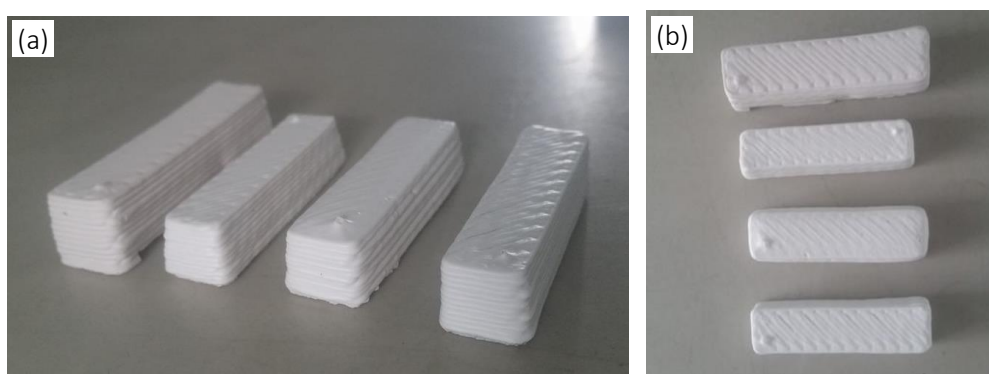
A Fig. 58 apresenta um provete da pasta DK0.15PEI logo após ter sido construído pelo equipamento Delta Wasp.



*Fig. 58- Vista de cima (a) e de frente (b) do provete da pasta DK0.15PEI imediatamente após a sua impressão; Equipamento Delta Wasp*

No caso da impressão dos provetes com 0,15 wt% de aditivo PEI, no equipamento da Delta Wasp, a geometria obtida foi regular e é possível observar que não existe deformação associada ao peso das camadas depositadas posteriormente, sendo um resultado positivo.

Após a sua secagem os provetes não deformaram nem apresentaram fissuras como é apresentado na Fig. 59



*Fig. 59- Vista de frente (a) e de cima (b) dos provetes da pasta DK0.15PEI pelo equipamento Delta Wasp, sinterizados.*

Nestes provetes é possível observar um ponto de relevo na sua parte superior tendo sido o local onde a deposição do último filamento terminou. Como o equipamento não possui a função de “repuxo”, a apasta remanescente da deposição não foi aspirada e por isso ficou concentrada nesse local.

Escolheu-se 1,6 mm como sendo o diâmetro da ponta de impressão, devido a ser aquele que causava menos esforço (pressão associada) por parte do equipamento para deslocar a pasta do local de armazenamento para a cabeça de impressão e posteriormente para a cama de construção, através do bico.

Os últimos corpos impressos com a pasta E2CMC apresentaram algumas fissuras depois da secagem devido à imperfeição da deposição da pasta. Os provetes foram sinterizados e apresentam-se na Fig. 60

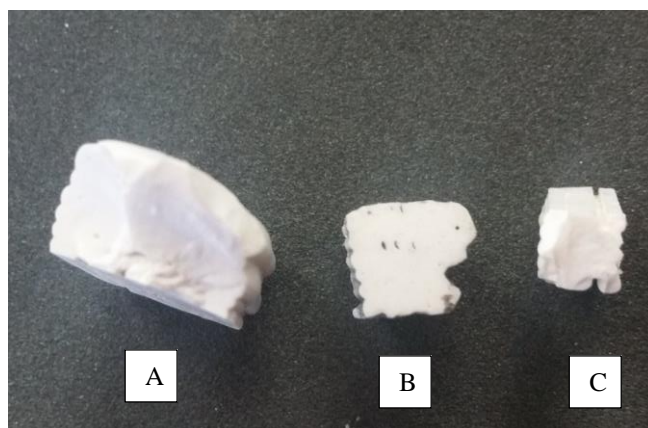


*Fig. 60- Provetes da pasta E2CMC impressos pelo equipamento Delta, sinterizados.*

Os provetes obtidos, apesar de não demonstrarem deformação pelo peso, têm uma geometria pouco regular.

### 3.6.1 Análise da Fratura

Observou-se a aparência da fratura dos diversos provetes. Na Fig. 61, estão apresentadas amostras dos provetes resultantes da primeira deposição robótica, no equipamento da Fab@Home.



*Fig. 61- Fratura dos provetes impressos no equipamento Fab@home com a pasta DK0.15PEI.*

É visível na imagem anterior que o interior dos provetes é densificado, sem haver uma divisão notória das camadas, sugerindo uma boa aderência da pasta. Vêem-se ainda algumas falhas de material, nomeadamente na amostra C, resultante duma deposição ineficiente.

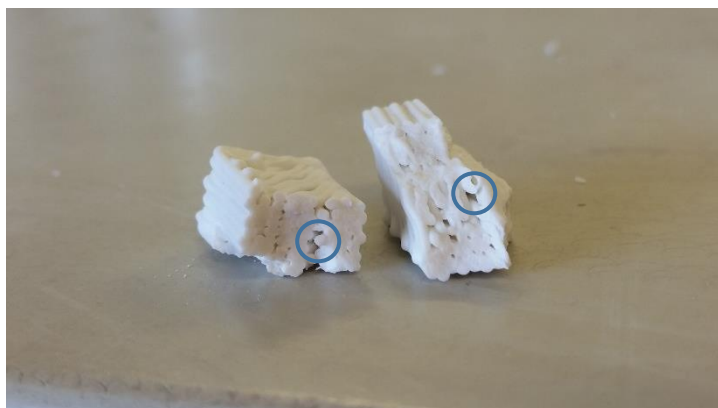
A Fig. 62 apresenta os provetes II, III e IV quebrados, tendo sido estes impressos no equipamento Delta Wasp.



*Fig. 62- Fratura dos provetes impressos no equipamento Delta Wasp, com pasta DK0.15PEI*

Do mesmo modo, o seu interior sugere que existiu uma boa aderência de camadas, resultando numa “preenchida”, ainda que apresente alguns poros visíveis.

No caso dos provetes com o aditivo CMC, o seu interior apresenta algumas irregularidades em que é possível distinguir as camadas depositadas, como apresentado na Fig. 63. É também visível, que existem algumas falhas de material, deixando buracos no interior da peça.



*Fig. 63- Fratura dum provete impresso pelo equipamento Delta, com a pasta E2CMC*

A secagem e/ou sinterização levou a uma retração que acontece camada por camada, sendo que cada uma tem um valor associado individual, fazendo com que não haja um padrão linear na sua retração. Isto acontece porque união das camadas desta pasta demonstrou-se menos eficiente.

### 3.6.2 Análise Física dos Corpos Impressos

A Tabela x apresenta a característica dos provetes impressos.

**Tabela x- Características físicas dos corpos impressos**

Equipamento /pasta	Provetes [diâmetro (mm)/ponta]	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	P.R (%)	Densificação (%)	Retração linear (%)
Fab@Home/ DK0.15PEI	A [1,19/cone]	2,41	11,37	96,4	-
	B [0,80/ agulha]	2,39	14,27	95,6	-
	C [1,20/cone]	2,15	12,24	85,6	-
Delta / DK0.15PEI	[1,6/cone]	2,30	12,84	91,76	14,62
Delta/ E2CMC	[1,60/ cone]	1,96	10,06	79,47	10,28

Como alguns provetes apresentavam geometria irregular, não foi possível efetuar o cálculo de retração linear para todos os corpos impressos, tendo-se optado por calcular a perda ao rubro (PR).

A densificação foi obtida assumindo que a densidade média dos cerâmicos porcelânicos é de 2,5 g/cm<sup>3</sup>.

Para se obter mais informações sobre a porosidade das amostras apresenta-se a Tabela xi com os resultados do ensaio de absorção de água

**Tabela xi- Absorção de água dos corpos impressos por Robocasting**

DK0.15PEI			E2CMC		
Peso Seco (g)	Peso Húmido (g)	Absorção de água (%)	Peso seco (g)	Peso Húmido (g)	Absorção de água (%)
3,912	3,914	0,073	2,569	2,637	2,601
7,342	7,349	0,090	1,684	1,743	3,425
12,226	12,235	0,073	1,778	1,827	2,672
4,996	4,999	0,058	6,788	6,911	1,78
<b>Média</b>		<b>0,073</b>	<b>Média</b>		<b>2,620</b>

Pela análise da tabela é possível verificar que a absorção de água dos provetes impressos provenientes de pastas com PEI é menor do que a dos que provêm das pastas de CMC, sendo os valores em percentagem e respetivamente de 0,073% e 2,602%.

Apesar da pasta com PEI conter uma percentagem de sólidos mais baixa, a densificação dos corpos resultantes é melhor do que quando utilizado o aditivo CMC.

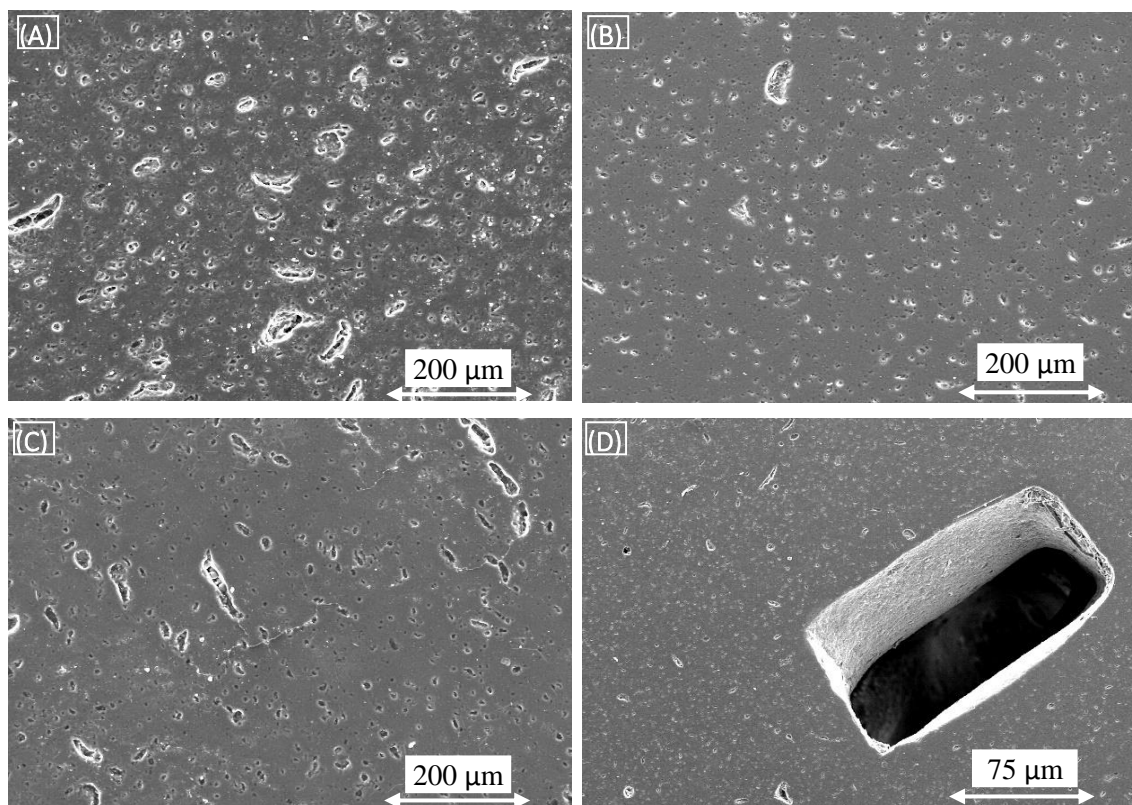
Pela tabela, os resultados mais satisfatórios foram obtidos com a pasta DK0.15PEI.



### 3.6.3 Análise Microestrutural dos Corpos Impressos

Para se observar a porosidade dos provetes resultantes de cada impressão, as amostras foram analisadas por SEM.

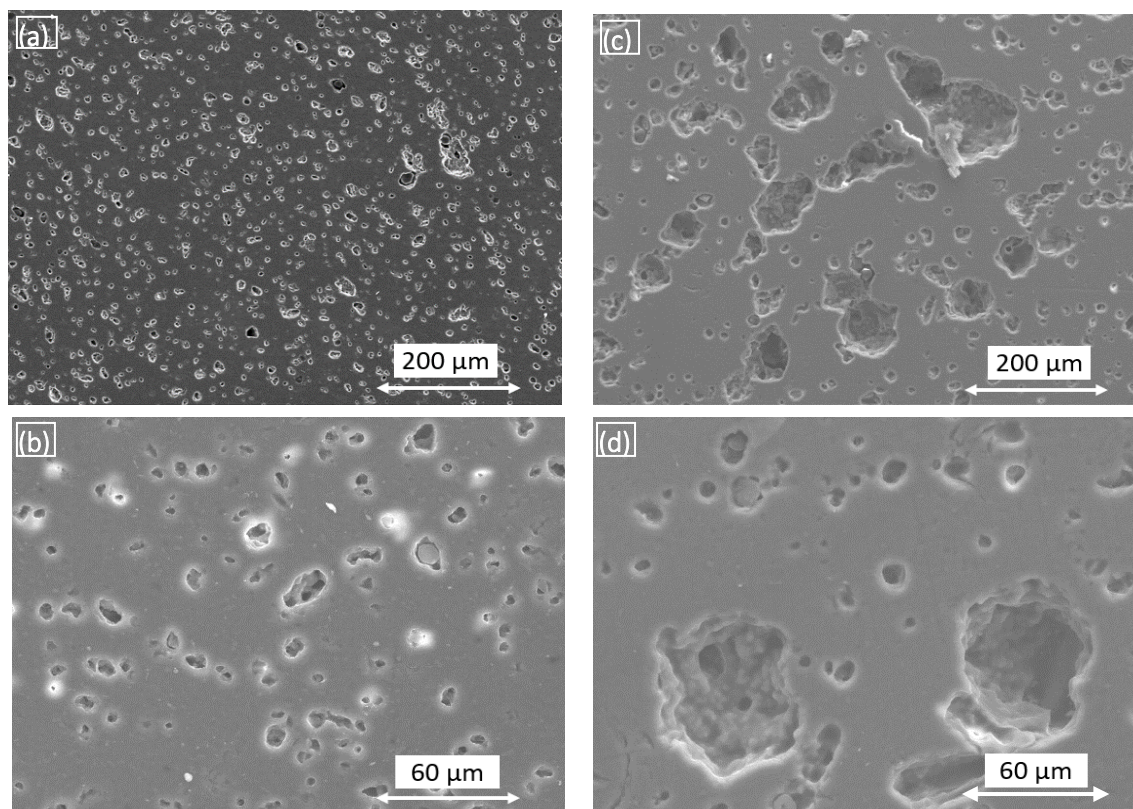
A Fig. 64 apresenta as micrografias obtidas



*Fig. 64- Micrografia duma amostra polida dos provetes da pasta DK0.15PEI: (A), (B) e (D) com uma ampliação de 150x. (D)- amostra do provete b (ilustração de um defeito), ampliação de 40x*

Pelas micrografias é possível verificar que existem uma quantidade considerável de poros nas peças, apesar de se demonstrar uma porosidade fechada. É importante referir que as peças não apresentam divisão das camadas no seu interior, o que é um resultado positivo, dado que esta técnica é amplamente usada no fabrico de peças porosas mas a sua aplicação em peças densas é ainda dificultada pela limitação da técnica. Isto prova que houve uma boa aderência entre camadas, resultado sustentado pelas imagens (A), (B) e (C). A amostra que apresenta maior porosidade interna é a (A) onde se utilizou uma ponta de impressão de cone, com diâmetro de 1,19 mm. Além disso com a micrografia (D) é possível observar uma falha de filamento, durante a deposição, no equipamento *Fab@Home* que indica que a impressão não foi a mais indicada. Isto resulta em peças com geometria irregular e com uma densificação abaixo da esperada.

A Fig. 65 apresenta as micrografias dos provetes impressos pelo equipamento Delta, com o aditivo PEI e CMC.



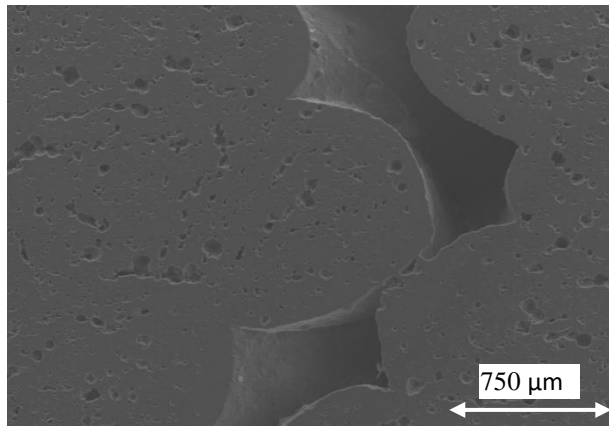
*Fig. 65- Micrografia de amostras polidas (a) e (b), Provete II, provenientes da pasta DK0.15PEI, com ampliações de 150 e 500x respetivamente. (c) e (d), Provete 1, provenientes da pasta E2CMC, com ampliações de 150 e 500x respetivamente*

As micrografias (a) e (b) são relativas aos provetes impressos com pastas que continham PEI e (c) e (d), aos provetes conformados a partir de pastas que continham CMC.

A amostra do provete proveniente de DK0.15PEI revela uma densificação homogénea, sem demonstrar separação de camadas, tal como é visível nas micrografias (a) e (b).

Também nestes corpos impressos existe uma elevada porosidade interna fechada. No entanto, os provetes das pastas com CMC apresentam poros de maior dimensão, como é apresentado pelas micrografias (c) e (d).

Apresenta-se uma outra micrografia duma amostra do provete fabricado com a pasta E2CMC na Fig. 66.

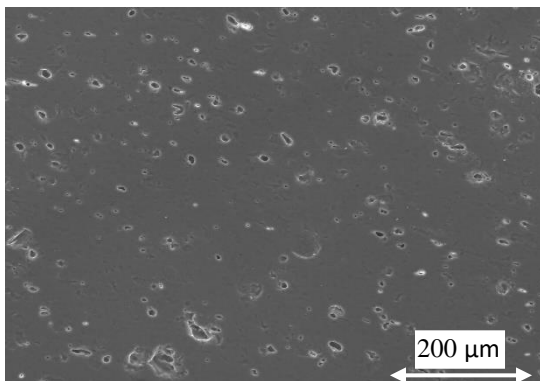


*Fig. 66- Micrografia duma amostra polida, proveniente da pasta E2CMC, processado no equipamento Delta Wasp (defeito na aderência de camadas). Ampliação 40x*

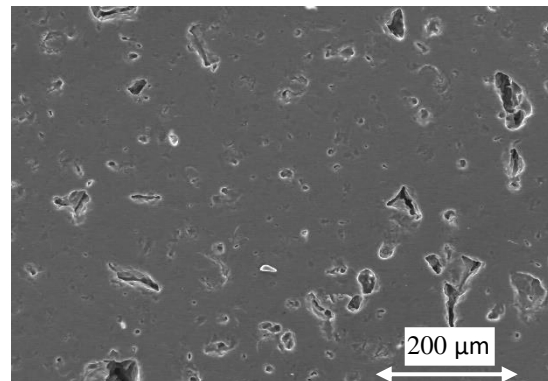
É visível que existe uma heterogeneidade no seu interior sugerindo uma aderência pouco eficaz.

Isto deveu-se não só à dificuldade na regularidade da deposição robótica como também pela própria limitação da pasta, que por secar rapidamente inibia a união completa das camadas

Sabe-se ainda que as peças fabricadas pelos métodos convencionais, na Costa Verde, como os pires feitos por prensagem e contramoldagem, têm respetivamente 99,3 e 98,5% de densificação. As imagens SEM obtidas destes corpos são apresentadas nas Fig. 68 e Fig. 67.



*Fig. 67- Micrografia duma amostra dum Pires da Costa Verde (contramoldagem). Ampliação 150x*



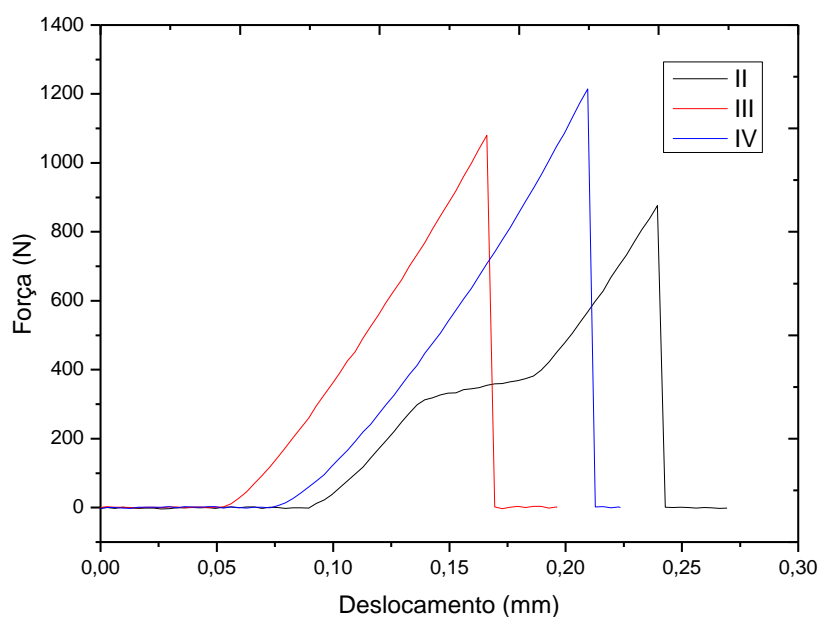
*Fig. 68- Micrografia duma amostra dum Pires da Costa Verde (prensagem de pós). Ampliação 150x*

Também nestas peças existe alguma porosidade interna fechada. No entanto a sua densificação é elevada, como referido anteriormente.

### 3.6.4 Análise Mecânica

Como apenas os provetes relativos à pasta DK0.15PEI, impressos pelo equipamento Delta apresentaram rigor de geometria, foram sujeitos a um teste de flexão em 3 pontos. O resultado apresenta-se na Fig. 69.

Os provetes testados foram todos processados de igual modo, têm a mesma composição e os parâmetros de teste foram os mesmos.



*Fig. 69- Ensaio de flexão em 3 pontos dos provetes com PEI, processados pelo equipamento Delta Wasp*

O gráfico apresentado traduz a força aplicada no meio dum provete suportado por dois pontos em função do deslocamento que o mesmo tem.

É visível que consoante a força aplicada, existe uma deslocação do corpo de prova. Esta relação é linear até um ponto máximo, o ponto de rutura. Nesse momento a força cessa pela quebra do provete.

O provete que apresentou maior resistência à flexão foi o IV, seguindo-se o III e o II. No provete II é possível verificar que existe uma descontinuidade no seu deslocamento aquando aplicada uma força superior a 300 N. Isto sugere que a cedência do corpo de prova aconteceu com irregularidade devido a uma possível separação das camadas que gera primeiramente uma quebra entre as mesmas e por fim, a rutura total do provete.

A média da máxima força aplicada que gerou a rutura dos provetes foi de 1057,28 N.

A tensão média de rutura dos provetes testados é de 42 MPa, que comparando com as peças de pires da Costa Verde é relativamente baixo (53 MPa). No entanto, sabe-se que os valores obtidos pela empresa tem uma variação de medidas muito grande, que chega a ser  $\pm 20\text{MPa}$ .

## 4. Conclusões e futuros desenvolvimentos

Neste presente trabalho foi possível obter pastas de porcelana, com o intuito de imprimir peças densas e unificadas (camadas unidas) através do fabrico rápido por *robocasting*.

O trabalho experimental realizado foi extenso e sistemático no sentido de criar uma pasta com as condições reológicas apropriadas para uma deposição robótica.

O estudo incluiu as etapas de caracterização das suspensões formuladas pela *Costa Verde*; modificação das mesmas e preparação de novas suspensões com uma grande carga sólida; estudo de viabilização de aditivos: desfloculantes presentes na já nos processos da empresa, e *binders* testados (PEI e CMC); estudo reológico sistemático das pastas preparadas, comparação; impressão por *robocasting* das pastas viáveis; caracterização morfológica (SEM) física e mecânica dos corpos impressos.

Na preparação das pastas há fatores importantes a ter em conta como a distribuição granulométrica e a quantidade de sólidos e aditivos das mesmas.

As pastas de porcelana mais indicadas, reologicamente, para uma deposição robótica (com uma velocidade de corte aproximada a  $100\text{ s}^{-1}$ ) são as seguintes:

-62,5 wt% sólidos + 0,35 wt% Dolapix + 0,15 wt% KV + 0,15 wt% PEI

-64 wt% sólidos + 2 wt% etanol + 2 wt% CMC

Comparando as duas pastas entre elas, é de referir que o PEI demonstra-se o aditivo mais viável de introduzir neste processo, com a composição determinada e uma distribuição granulométrica fixa (máxima de  $10\text{ }\mu\text{m}$ ), por diversas razões:

-As pastas com PEI tem uma secagem homogênea, proporcionando uma boa aderência de camadas;

- A quantidade necessária de PEI é menor, sendo este aditivo economicamente mais viável (no entanto necessita da ação de desfloculantes que já estão presentes no processo da *Costa Verde*);

-As pastas com CMC utilizam etanol que requerem normas de segurança associadas ao seu manuseamento;

-As pastas com PEI apresentam um comportamento adequado quanto às propriedades que devem ter para atravessarem a ponta de impressão e serem depositadas camada a camada, sem deformarem (módulo de armazenamento alto e ponto de tensão de cedência elevado);

-As pastas com CMC, aquando a deposição robótica, requerem uma solicitação contínua elevada para a pasta escoar, o que causa um sobreforço do equipamento *Robocasting*, dentro da amostragem obtida;

-A pasta com CMC apresenta dificuldades na aderência entre camadas pela rápida secagem;

-O comportamento reológico das pastas com PEI demonstrou-se mais regular e previsível, de acordo com os estudos já existentes.



Com uma preparação adequada de suspensões, por diminuição do tamanho de partícula, homogeneização, desfloculação e formulação de um gel, acrescentando aditivos, ajuste de parâmetros de impressão é possível a obtenção de peças com uma densidade razoável e uma porosidade interna fechada. Também o ciclo de sinterização deve ser estudado de modo a que as suas taxas de aquecimento tenham em conta os aditivos utilizados para que a peça não apresente fissuras.

Além disso é necessário referir que a qualidade e manuseamento do equipamento utilizado também condiciona a impressão das peças, sendo que a pressão a utilizar e “caminho percorrido” pela cabeça de impressão devem poder ser ajustados.

Os resultados demonstram que a impressão de corpos “densos” (com as camadas unificadas)- com uma densificação máxima neste trabalho de 91,76 %- é viável, ainda que com limitações inerentes à técnica, atingindo o objetivo deste trabalho.

#### Trabalho futuro

Os resultados obtidos sugerem uma contínua melhoria na preparação de pastas de porcelana para fabrico rápido por *robocasting*, de modo a obter-se densificações cada vez maiores e propriedades mecânicas satisfatórias do produto final.

Sendo assim, sugere-se:

- Estudos de pastas envelhecidas;
- Estudo de pastas com granulometria de partícula mais fina;
- Estudos de pastas preparadas a partir de barbotina reciclada da empresa.

## 5. Referências

- [1] J. Hart, *Additive Manufacturing*. Boca Raton: CRC Press, 2013.
- [2] P. Miranda, E. Saiz, K. Gryn, and A. P. Tomsia, "Sintering and robocasting of  $\beta$ -tricalcium phosphate scaffolds for orthopaedic applications," *Acta Biomater.*, vol. 2, no. 4, pp. 457–466, 2006.
- [3] W. M. Cam; U. Senapati, "Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior," *J. Am. Ceram. Society*, vol. 81, no. 190529, pp. 3–20, 1998.
- [4] P. Kamseu, E.; Leonelli, C.; Boccaccini, D. N.; Veronesi, "Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon," vol. 33, pp. 851–857, 2007.
- [5] Lemos Marques, "Estudos de pós de porcelana para impressão," Universidade de Aveiro, 2014.
- [6] "Costa Verde," 2016. [Online]. Available: <http://www.costa-verde.com>. [Accessed: 10-Jan-2016].
- [7] F. J. L. Alves, "Resumo," 2005. [Online]. Available: <http://paginas.fe.up.pt/~falves/4producao.pdf>. [Accessed: 10-Jan-2016].
- [8] S.H. Huang, P. Liu, A. Mokasdar; L. Hou, "Additive manufacturing and its societal impact: A literature review," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 67, no. 5–8, pp. 1191–1203, 2013.
- [9] S. Mellor, E. March, "An Implementation Framework for Additive Manufacturing," *Dr. Philos. Submitt. to Univ. Exet.*, no. March, pp. 1–262, 2014.
- [10] B. Gibson, I.; Rosen, D. W.; Stucker, "Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing," *Springer Sci. Bus. Media*, p. 200, 2009.
- [11] P.D.Z.W. Gao, Y. Zhang, D. Ramanujan, K. Ramani, Y. Chen, C.B. Williams, C.C.L. Wang, Y. C. Shin, S. Zhang, "The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering," vol. 69, pp. 65–89, 2015.
- [12] I. Gibson, I.D.W. Rosen I B. Stucker, "Additive Manufacturing Technologies- Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing," *Springer Sci. Bus. Media*, pp. 1–26, 2010.
- [13] J. Khajavi, S. H.; Partanen, J.; Holmström, "Additive manufacturing in the spare parts supply chain.," *Comput. Ind.*, 2014.
- [14] D. Ahn, J. Lee, D. Yang, "Orthopedic surgery planning based on the integration of reverse engineering and rapid prototyping," *Science (80- )*, pp. 773–783, 2004.
- [15] J. D. B. Swift, "Manufacturing Process Selection Handbook", USA, 2013.
- [16] L.Langnau, "Using 3D Printing to include electronics into designs," 2015. [Online]. Available: <http://www.makepartsfast.com/>. [Accessed: 11-Jan-2016].
- [17] J.G. H.X. Tian, D. Li, "Net -Shaping of Ceramic Components by Using Rapid Prototyping Technologies,Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications, InTech," pp. 291–310, 2011.
- [18] M. Genet, M. Houmard, S. Eslava, E. Saiz, A.P. Tomsia, "A two-scale Weibull approach to the failure of porous ceramic structures made by robocasting: Possibilities and limits," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 4, pp. 679–688, 2013.
- [19] J.N. Stuecker, J. Cesarano, D. Hirschfeld, "Control of the viscous behavior of highly concentrated mullite suspensions for robocasting," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 142, no. 2, pp. 318–325, 2003.
- [20] J. Lewis, J.E. Smay, J. Stuecker, J. Cesarano, "Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 12, pp. 3599–3609, 2006.
- [21] H. Knoch; J. Heinrich, "Mechanical Properties of Silicon Nitride," no. 27, pp. 361–367.
- [22] Q. Li ; J. Lewis, "Nanoparticle Inks for Directed Assembly of Three-Dimensional Periodic

- Structures," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 19, pp. 1639–1643, 2003.
- [23] T. Baer, J. Cesarano III, P. Calvert, J. Cesarano, P. Calvert, "Recent developments in freeform fabrication of dense ceramics from slurry deposition," *Solid Free. Fabr. Proceedings, Sept. 1997*, pp. 25–32, 1997.
  - [24] S. Michna, W. Wu, J. Lewis, "Concentrated hydroxyapatite inks for direct-write assembly of 3-D periodic scaffolds," *Biomaterials*, vol. 26, no. 28, pp. 5632–5639, 2005.
  - [25] S. Eqtesadi, A. Motealleh, P. Miranda, A. Pajares, A. Lemos, J. M. F. Ferreira, "Robocasting of 45S5 bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 1, pp. 107–118, 2014.
  - [26] P. G. N. Travitzky, A. Bonet, B. Dermeik, T. Fey, I. Filbert-Demut, L. Schlier, T. Schlördt, "Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials" vol. 16, no. 6. 2014.
  - [27] S. Olhero, "Processamento Avançado de Materiais." CICECO, Universidade de Aveiro, 2015.
  - [28] F.S. Ortega, V. C. Pandolfelli, J. Rodrigues, P. Sepulveda, "Defloculação e Propriedades Reológicas de Suspensões de Alumina Estabilizadas com Dispersantes Poliacrílicos," *Cerâmica Int.*, vol. 2, no. 5/6, pp. 34–37, 1997.
  - [29] F. Jones, "Colloid Polym. Sci." pp. 278–491, 2000.
  - [30] G.T Mezger., "The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers," *Ed. Zorll, U, Vincentz Verlag, Hann.*, 2002.
  - [31] C.M. Wasilkoski, "Comportamento mecânico dos materiais poliméricos," Universidade Federal do Paraná, 2016.
  - [32] S. M. Olhero; J. M. F. Ferreira, "Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions," *Powder Technol.*, vol. 139, no. 1, pp. 69–75, 2004.
  - [33] F. E. Cerrutti Bianca, "Carboximetilcelulose Como Agente De Estabilização De Suspensões Cerâmicas." Universidade de São Paulo, 2009.
  - [34] S. Eqtesadi, A. Motealleh, A. Pajares, P. Miranda, "Effect of milling media on processing and performance of 13-93 bioactive glass scaffolds fabricated by robocasting," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 1379–1389, 2015.
  - [35] S. Eqtesadi, A. Motealleh, P. Miranda, A. Lemos, A. Rebelo, J. M. F. Ferreira, "A simple recipe for direct writing complex 45S5 Bioglass 3D scaffolds," *Mater. Lett.*, vol. 93, pp. 68–71, 2013.
  - [36] F.J. Martinez-Vazquez, F. H. Perera, P. Miranda, A. Pajares, F. Guiberteau, "Improving the compressive strength of bioceramic robocast scaffolds by polymer infiltration," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 11, pp. 4361–4368, 2010.
  - [37] G. de la Osa, D. Pérez-Coll, P. Miranzo, M. I. Osendi, M. Belmonte, "Printing of Graphene Nanoplatelets into Highly Electrically Conductive Three-Dimensional Porous Macrostructures," *Chem. Mater.*, p. acs.chemmater.6b02662, 2016.
  - [38] N.R.F. Silva, L. Witek, P. G. Coelho, V. P. Thompson, E. D. Rekow, J. Smay, "Additive CAD/CAM process for dental prostheses," *J. Prosthodont.*, vol. 20, no. 2, pp. 93–96, 2011.
  - [39] Micaela Rodrigues, "Desenvolvimento e avaliação tribológica de compósitos do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> para aplicações dentárias," Instituto Politécnico de Setúbal, 2015.
  - [40] S.T. Rao, S.P., "Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64," in *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, pp. 553–558.
  - [41] "Sigma-Aldrich." [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/ALDRICH/>. [Accessed: 15-Dec-2016].
  - [42] W.D. Callister Jr, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering an Introduction*. University of Utah, 2009.
  - [43] R.C. Mackenzie, "Differential thermal analysis," vol. 1. Academic press inc. LTD, London, p. 1973, 1973.
  - [44] P. K. Gallagher, "Handbook of thermal analysis and calorimetry" vol. 1, no. 9. USA:



- Elsevier, 1998.
- [45] Manual de Manuseamento LS Series, *Operation Principles*. 1994.
  - [46] M. F. Chisholm, "Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications" Springer, 2006.
  - [47] E. F. H. B. J. Kirby, "Zeta potential of microfluids substrates: 1. Theory experimental techniques, and effects separations," vol. 25, no. 2. Electrophoresis, pp. 187–202, 2004.
  - [48] J.Maria Ferreira, "Rheology and Control of Industrial Processes," 2015.
  - [49] D. Baptista, J.L Lucas, "Introdução à ciência e tecnologia dos materiais cerâmicos." 2012.
  - [50] R. M. German, "Mechanical alloying of aluminium-copper-vanadium and structural changes," *Met. Powder Rep.*, vol. 52, no. 6, p. 35, 1997.



## **6. Anexos**



## Anexo 1

Cálculos para a formulação de pastas de porcelana destinadas a fabrico rápido por robocasting.

Para determinar a quantidade de sólidos na H2, utilizou-se a eq.1

$$Pb = (D - 1000) \times \frac{s}{s-1} \quad \text{eq.1}$$

Onde:

Pb é o peso da barbotina (g);

D, o valor da densidade da mesma (1360 g/l) ;

s, 2.5 g/cm<sup>3</sup>, constante e típica de materiais cerâmicos.

Sendo assim Pb=600 g de sólidos /l barbotina.

600 g sólidos = 240 ml (em volume).

Utilizando uma base de cálculo de 1 litro, o volume de água é 760 ml.

Para criar uma barbotina de densidade de 1600 e pela eq.1, obteve-se um peso de barbotina de 1000 g/l de barbotina, sendo que essa concentração de sólidos corresponde a 400 ml em volume.

Os líquidos (água e aditivos) são adicionados de modo a perfazer o volume de 1 litro.

Estes cálculos foram usados sempre que se formulava uma nova quantidade de pasta, com diferentes quantidades de aditivos e/ou diferentes granulometrias.

Com a equação eq.2, assegurou-se que a quantidade de sólidos inicial seria de 62.5 wt% no caso de uma pasta criada com PEI. Nas pastas com CMC, a quantidade de sólidos inicial foi de 64 wt%.

$$\%sólidos = \frac{m.sólidos}{m.total} \times 100 \quad \text{eq.2}$$